

Our Ref.:
KON-1807

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -X
In re Application of: :
H. Yanagisawa, et al :

Serial No.: : 600 Third Avenue
New York, NY 10016
Filed: Concurrently herewith :
For: THERMALLY DEVELOPABLE SENSITIVE :
MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD :
- - - - -X

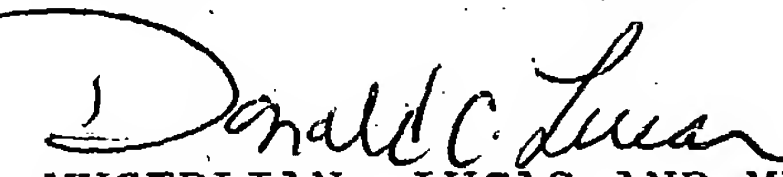
July 31, 2003

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,


MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
600 Third Avenue
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. JP2002-235612 filed August 13, 2002.

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-235612

[ST.10/C]:

[JP 2002-235612]

出 願 人

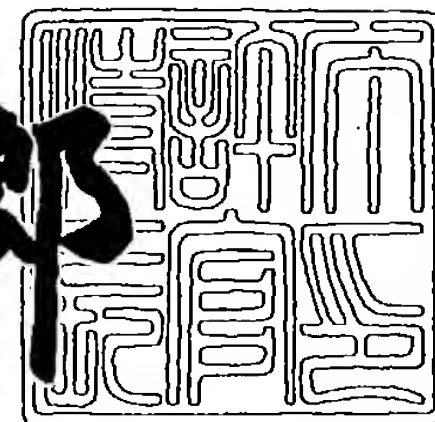
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3034705

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2479616

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498 502
G03C 1/06

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

 【氏名】 柳澤 宏幸

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であり、かつ縦軸との交点の v^* 値が -5 以上 5 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 3】 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であり、かつ傾き (v^*/u^*) が 0.7 以上 2.5 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 4】 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 5】 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であり、かつ縦軸との交点の b^* 値が -5 以上 5 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項6】 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であり、かつ傾き(b^*/a^*)が0.7以上2.5以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項7】 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項8】 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であり、かつ縦軸との交点の v^* 値が-5以上5以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項9】 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であり、かつ傾き(v^*/u^*)が0.7以上2.5以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項10】 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項11】 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線

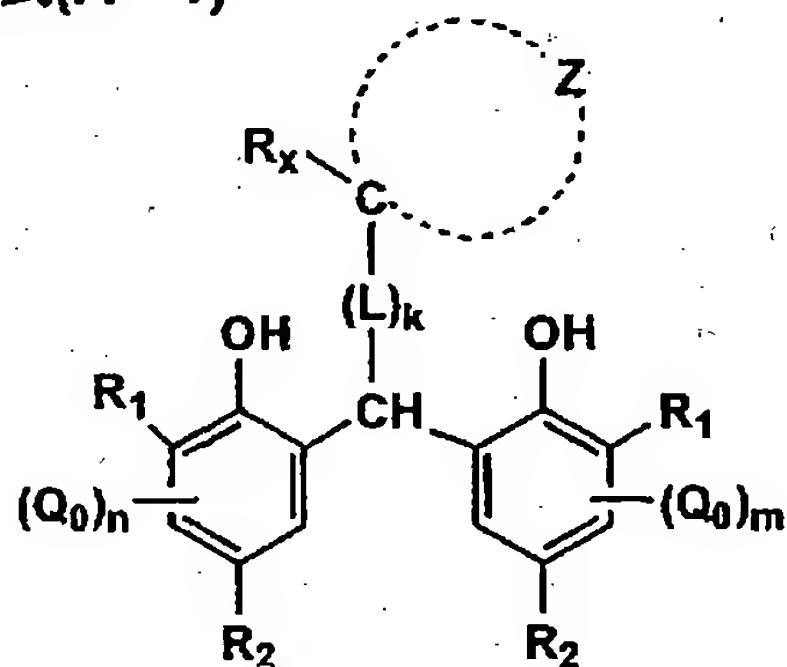
の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であり、かつ縦軸との交点の b^* 値が-5以上5以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項12】 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であり、かつ傾き(b^*/a^*)が0.7以上2.5以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項13】 下記一般式(A-1)で表される還元剤と、下記一般式(A-4)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【化1】

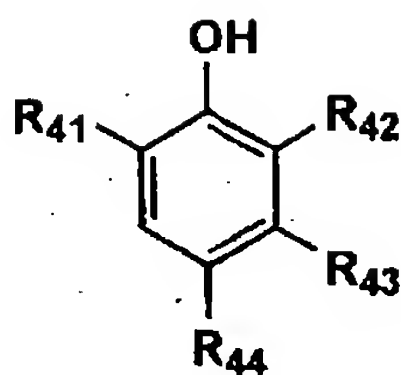
一般式(A-1)



(式中、Zは炭素原子と共に3～10員環を構成するのに必要な原子群を表し、 R_x は水素原子、又はアルキル基を表す。 R_1 、 R_2 、 Q_0 はベンゼン環上に置換可能な基を表し、Lは2価の連結基を表し、kは0～1の整数を表し、n及びmは0～2の整数を表す。複数の R_1 、 R_2 、 Q_0 は同じでも異なっても良い。)

【化 2】

一般式(A-4)



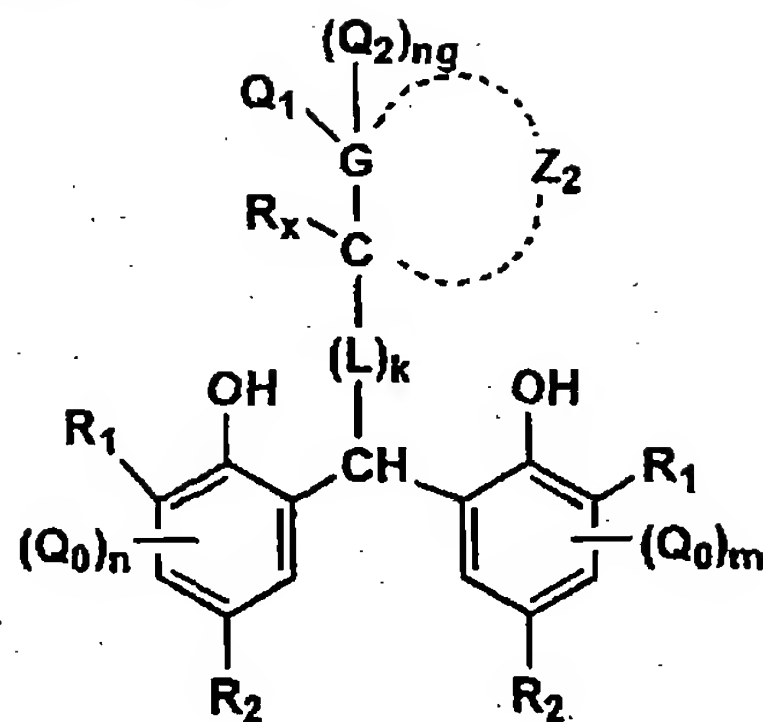
(式中、 R_{41} は置換または無置換のアルキル基を表し、 R_{42} は水素原子、置換又は無置換のアルキル基または置換又は無置換のアシルアミノ基を表すが、 R_{41} 、 R_{42} は2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはない。 R_{43} は水素原子または置換または無置換のアルキル基を表し、 R_{44} はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。)

【請求項14】 一般式(A-4)の R_{41} 、 R_{42} の少なくとも一方が2級または3級のアルキル基であることを特徴とする請求項13に記載の熱現像感光材料。

【請求項15】 前記一般式(A-1)で表される還元剤が下記一般式(A-2)で表される還元剤であることを特徴とする請求項13又は14に記載の熱現像感光材料。

【化 3】

一般式(A-2)



(式中、 Q_1 はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、 Q_2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。 G は窒素原子または炭素原子を表すが、 G が窒素原子の場合、 n_g は0であり、 G が炭素原子の場合、 n_g は0または1である。 Z_2 は炭素原子、及び G とともに3～10員の非芳香族環を構成するのに必要な原子群を表す。 R_1 、 R_2 、 R_x 、 Q_0 、 L 、 k 、 n 、及び m は一般式(A-1)におけるものと同義である。)

【請求項16】 一般式(A-2)における Z_2 が表す非芳香環が6員であることを特徴とする請求項13～15のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項17】 前記熱現像感光材料の画像形成層を有する側の層が、ビニル化合物、ヒドラジン誘導体、シラン化合物および4級オニウム塩から選ばれる少なくとも1種の省銀化剤を含有することを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項18】 請求項1～17のいずれか1項に記載の熱現像感光材料を、温度110℃以上140℃以下、時間5秒以上20秒以下で現像し、画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項19】 請求項1～17のいずれか1項に記載の熱現像感光材料を、400nm以上830nm以下のレーザー波長で露光し、画像を形成すること

を特徴とする画像形成方法。

【請求項 2 0】 請求項 1 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料を、7 8 0 n m 以上 8 3 0 n m 以下のレーザー波長で露光し、画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱現像感光材料及び画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。

【0 0 0 3】

そこで、レーザー・イメージャーやレーザー・イメージセッターにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。

【0 0 0 4】

かかる技術として、例えば、D. モーガン (M o r g a n) と B. シェリー (S h e l l y) による米国特許第 3, 1 5 2, 9 0 4 号、同 3, 4 8 7, 0 7 5 号又は D. H. クロスタベール (K l o s t e r b o e r) による「ドライシルバー写真材料 (D r y S i l v e r P h o t o g r a p h i c M a t e r i a l s)」(H a n d b o o k o f I m a g i n g M a t e r i a l s, M a r c e l D e k k e r, I n c. 第 4 8 頁, 1 9 9 1) 等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、及び還元剤を含有する熱現像写真感光材料 (熱現像感光材料) が知られている。この熱現像感光材料では溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる。

【0 0 0 5】

熱現像感光材料のいわば永遠のテーマとして一層の高画質化が要望されている。特に、医療用画像の分野では一層正確な診断を可能にする高画質化が要望されている。熱現像感光材料は従来から医用画像診断に用いられている湿式の銀塩感光材料と比較して画質が劣ることが指摘される場合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、従来の湿式の銀塩感光材料と比較して同等以上の高画質、特に画像診断性に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0008】

1. 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0009】

2. 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であり、かつ縦軸との交点の v^* 値が-5以上5以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0010】

3. 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であり、かつ傾き (v^*/u^*)

) が 0.7 以上 2.5 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0011】

4. 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0012】

5. 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であり、かつ縦軸との交点の b^* 値が -5 以上 5 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0013】

6. 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であり、かつ傾き (b^*/a^*) が 0.7 以上 2.5 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0014】

7. 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0015】

8. 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であり、かつ縦軸との交点の v^* 値が -5 以上 5

以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0016】

9. 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であり、かつ傾き (v^*/u^*) が0.7以上2.5以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0017】

10. 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0018】

11. 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であり、かつ縦軸との交点の b^* 値が-5以上5以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0019】

12. 熱現像感光材料の光学濃度0.5、1.0、1.5の各濃度を測定し、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が0.998以上1.000以下であり、かつ傾き (b^*/a^*) が0.7以上2.5以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0020】

13. 前記一般式 (A-1) で表される還元剤と、前記一般式 (A-4) で表される化合物を含有することを特徴とする前記1～12のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【0021】

14. 一般式 (A-4) の R_{41} 、 R_{42} の少なくとも一方が2級または3級のアルキル基であることを特徴とする前記13に記載の熱現像感光材料。

【0022】

15. 前記一般式 (A-1) で表される還元剤が前記一般式 (A-2) で表される還元剤であることを特徴とする前記13又は14に記載の熱現像感光材料。

【0023】

16. 一般式 (A-2) におけるZが表す非芳香環が6員であることを特徴とする前記13～15のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【0024】

17. 前記熱現像感光材料の画像形成層を有する側の層が、ビニル化合物、ヒドラジン誘導体、シラン化合物および4級オニウム塩から選ばれる少なくとも1種の省銀化剤を含有することを特徴とする前記1～16のいずれか1項記載の熱現像感光材料。

【0025】

18. 前記1～17のいずれか1項に記載の熱現像感光材料を、温度110℃以上140℃以下、時間5秒以上20秒以下で現像し、画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0026】

19. 前記1～17のいずれか1項に記載の熱現像感光材料を、400nm以上830nm以下のレーザー波長で露光し、画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0027】

20. 前記1～17のいずれか1項に記載の熱現像感光材料を、780nm以上830nm以下のレーザー波長で露光し、画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0028】

本発明を更に詳しく説明する。従来、光学濃度1.0付近でのCIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間または ($L^*a^*b^*$) 色空間における u^* 、 v^* または a^* 、 b^* を特定の数値に調整することにより見た目の色調が好ましい診断画像が得

られることが知られていた。しかしながら発明者の検討の結果、上記のような診断画像は従来から用いられている湿式の銀塩感光材料より診断性が劣ることが明らかとなった。そこで鋭意検討の結果、C I E 1 9 7 6 ($L^* u^* v^*$) 色空間または ($L^* a^* b^*$) 色空間において横軸を u^* または a^* 、縦軸を v^* または b^* としたグラフ上に、様々な写真濃度での u^* 、 v^* または a^* 、 b^* をプロットし線形回帰直線を作成した際に、その線形回帰直線を本発明の範囲に調整することにより従来の湿式の銀塩感光材料同等以上の診断性を持つことを見いだした。

【 0 0 2 9 】

上記のような特徴をもつ線形回帰直線は、現像銀形状を変化せしめる化合物を添加することにより達成された。

【 0 0 3 0 】

以下に、本発明の構成要素について説明する。本発明において、銀画像形成のための銀イオン供給源としての有機銀塩としては、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特にこの中でも長鎖の（炭素数 1 0 ～ 3 0、好ましくは 1 5 ～ 2 5）脂肪族カルボン酸の銀塩、及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度常数として 4. 0 ～ 1 0. 0 の値を持つようナリサーチ・ディスクロージャー（以下、単に R D ともいう）1 7 0 2 9 及び 2 9 9 6 3 に記載された有機又は無機の錯体も好ましい。これら好適な銀塩の例としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1 - (3 - カルボキシプロピル) チオ尿素、1 - (3 - カルボキシプロピル) - 3, 3 - ジメチルチオ尿素等の銀塩；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩乃至錯体、例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）とヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸）の反応生成物の銀塩乃至錯体；チオン類の銀塩又は錯体、例えば、3 - (2 - カルボキシエチル) - 4 - ヒドロキシメチル - 4 - チアゾリン - 2 - チオン、及び 3 -

カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩乃至錯体；イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール及びベンズトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；銀メルカプチド類等を挙げることができる。これらの中、特に好ましい銀塩としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀などの長鎖の（炭素数10～30、好ましくは15～25）脂肪族カルボン酸の銀塩が挙げられる。

【0032】

又、本発明においては有機銀塩が2種以上混合されていることが現像性を上げ高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましく、例えば2種以上の有機酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

【0033】

有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど）を作製した後に、コントロールダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀などを混合して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0034】

本発明に係る上記の有機銀塩は種々の形状のものを使用できるが、平板状の粒子が好ましい。特に、アスペクト比3以上の平板状有機銀塩粒子であり、且つ、最大面積を有する2枚のほぼ平行に相対する面（主平面）の形状異方性を小さくして感光層中での充填率をあげるため、主平面方向から計測される該平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値が1.1以上、10.0未満である粒子が好ましい。なお、更に好ましい針状比率は1.1以上5.0未満である。

【0035】

また、アスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子であるとは、前記平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の 5 0 % 以上を占めることを表す。更に、本発明に係る有機銀塩は、アスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の 6 0 % 以上を占めることが好ましく、更に好ましくは 7 0 % 以上（個数）であり、特に好ましくは 8 0 % 以上（個数）である。

【 0 0 3 6 】

アスペクト比 3 以上の平板状粒子とは粒径と厚さの比、下記式で表されるいわゆるアスペクト比（A R と略す）が 3 以上の粒子である。

【 0 0 3 7 】

$$A R = \text{粒径} (\mu m) / \text{厚さ} (\mu m)$$

平板状有機銀塩粒子のアスペクト比は、好ましくは、3 ～ 2 0 であり、更に好ましくは 3 ～ 1 0 である。その理由としては、アスペクト比が低すぎると、有機銀塩粒子が最密されやすくなり、また、アスペクト比があまりに高い場合には、有機銀塩粒子同士が重なりやすく、また、くっついた状態で分散されやすくなるので光散乱等が起きやすくなり、その結果として感光材料の透明感の低下をもたらすので、上記記載の範囲が好ましい。

【 0 0 3 8 】

上記記載の有機銀塩粒子の粒径を測定するには、分散後の有機銀塩を希釈してカーボン支持膜付きグリッド上に分散し、透過型電子顕微鏡（例えば、日本電子製、2 0 0 0 F X 型、直接倍率 5 0 0 0 倍）により、写真撮影を行い、粒径を測定する。なお、平均粒径を求める場合は、スキャナにてネガ画像をデジタル画像として取り込み、適当な画像処理ソフトを用いて粒径（円相当径）を 3 0 0 個以上測定し、平均粒径を算出する。

【 0 0 3 9 】

上記記載の有機銀塩粒子の厚さを求めるには、下記に示すような T E M （透過型電子顕微鏡）を用いた方法により算出する。

【 0 0 4 0 】

まず、支持体上に塗布された画像形成層を接着剤により適当なホルダーに貼り付け、支持体面と垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて厚さ 0. 1 ～ 0. 2

μm の超薄切片を作製する。作製された超薄切片を、銅メッシュに支持させ、グロー放電により親水化されたカーボン膜上に移し液体窒素により -130°C 以下に冷却しながら透過型電子顕微鏡（以下TEMと称す）を用いて、倍率5,000倍乃至40,000倍にて明視野像を観察し、画像はフィルム、イメージングプレート、CCDカメラなどに素早く記録する。この際、観察される視野としては切片に破れや弛みがない部分を適宜選択することが好ましい。

【0041】

カーボン膜としては極薄いコロジオン、ホルムバールなど有機膜に支持されたものを使用することが好ましく、更に好ましくは岩塩基板上に形成し基板を溶解除去して得るか、または、上記有機膜を有機溶媒、イオンエッチングにより除去して得られたカーボン単独の膜である。TEMの加速電圧としては80~400kVが好ましく、特に好ましくは80~200kVである。

【0042】

適当な媒体に記録されたTEM画像は、画像1枚を少なくとも1024画素×1024画素、好ましくは2048画素×2048画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理をおこなうことが好ましい。画像処理をおこなうためには、フィルムに記録されたアナログ画像はスキャナなどでデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じて施すことが好ましい。その後、ヒストグラムを作製し2値化処理によって有機銀塩粒子に相当する箇所を抽出する。

【0043】

平均厚さを求めるには、上記抽出した有機銀塩粒子の厚さを300個以上適当なソフトでマニュアル測定し、平均値を求める。

【0044】

又、平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値は下記の方法により求められる。

まず、平板状有機銀塩粒子を含む感光層を光感光層バインダーを溶解可能な有機溶媒にて膨潤させて支持体上から剥離し、上記溶媒を用いた超音波洗浄、遠心分離、上澄み除去を5回繰り返す。尚、上記工程はセーフライト下を実施する。続いて、有機銀固形分濃度が0.01%になるようにMEK（メチルエチルケト

ン)にて希釈し、超音波分散した後、グロー放電により親水化されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に滴下し乾燥させる。粒子が搭載されたフィルムは真空蒸着装置にてフィルム面に対して 30° の角度から厚さとして3nmのPt-Cを電子ビームにより斜め蒸着した後、観察に使用することが好ましい。

【0045】

その他、電子顕微鏡観察技法、および試料作製技法の詳細については「日本電子顕微鏡学会関東支部編／医学・生物学電子顕微鏡観察法」(丸善)、「日本電子顕微鏡学会関東支部編／電子顕微鏡生物試料作製法」(丸善)をそれぞれ参考にすることができる。

【0046】

作製された試料は電界放射型走査電子顕微鏡(以下FE-SEMと称す)を用いて加速電圧2kVないし4kVにて倍率として5000~20000倍にて二次電子像を観察し、適当な記録媒体への画像保存をおこなう。

【0047】

上記処理のためには電子顕微鏡本体からの画像信号をAD変換し直接メモリ上にデジタル情報として記録可能な装置を用いるのが便利であるが、ポラロイドフィルムなどに記録されたアナログ画像もスキャナなどでデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じ施すことにより使用することができる。

【0048】

適当な媒体に記録された画像は、画像1枚を少なくとも1024画素×1024画素、好ましくは2048画素×2048画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理を行うことが好ましい。

【0049】

上記記載の画像処理の手順としては、まず、ヒストグラムを作製し2値化処理によって、アスペクト比3以上の有機銀塩粒子に相当する箇所を抽出する。やむを得ず凝集した粒子は適当なアルゴリズムまたはマニュアル操作にて切断し輪郭抽出をおこなう。その後、各粒子の最大長(MX LENG)および粒子の最小幅(WIDTH)を少なくとも1000個の粒子に関して各々測定し、各粒子ごと

に下記式にて針状比率を求める。ここで、粒子の最大長とは粒子内の2点を直線で結んだ時の最大値をいう。粒子の最小幅とは粒子に外接する2本の平行線を引いた時、平行線の距離が最小値になる時の値をいう。

【 0 0 5 0 】

$$\text{針状比率} = (\text{MX} \quad \text{LNG}) \div (\text{WIDTH})$$

その後、計測された全粒子に関する針状比率の平均値を算出する。上記手順で計測をおこなう際にはあらかじめ、標準試料を用いて、1画素あたりの長さ補正（スケール補正）および計測系の2次元ひずみの補正を十分におこなうことが好ましい。標準試料としては米国ダウケミカル社より市販されるユニフォーム・ラテックス・パーティクルス（DULP）が適当であり、0.1ないし0.3 μm の粒径に対して10%未満の変動係数を有するポリスチレン粒子が好ましく、具体的には粒径0.212 μm 、標準偏差0.0029 μm というロットが入手可能である。

【 0 0 5 1 】

画像処理技術の詳細は「田中弘編 画像処理応用技術（工業調査会）」を参考にすることができ、画像処理プログラムまたは装置としては上記操作が可能なものであれば特に限定はされないが、一例としてニレコ社製Luzex-IIIが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

前記の形状を有する有機銀塩粒子を得る方法としては、特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態および／または前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つことや、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすることなどが有効である。

【 0 0 5 3 】

本発明に係る平板状有機銀塩粒子は必要に応じバインダーや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。上記予備分散にはアンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機（ディゾルバ）、高速回転剪断型攪拌機（ホモミキサ）を使用することができる。

【0054】

また、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミルなどを用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては壁、プラグなどに衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプなど様々なタイプを用いることができる。

【0055】

メディア分散時に使用されるセラミックスビーズに用いられるセラミックスとしては、例えば、 Al_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 MgO 、 ZrO 、 BeO 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 Cr_2O_3-MgO 、 $MgO-CaO$ 、 $MgO-C$ 、 $MgO-Al_2O_3$ （スピネル）、 SiC 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 BaO 、 PbO 、 B_2O_3 、 $SrTiO_3$ （チタン酸ストロンチウム）、 $BeAl_2O_4$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $ZrO_2-Y_2O_3$ （立方晶ジルコニア）、 $3BeO-Al_2O_3-6SiO_2$ （合成エメラルド）、 C （合成ダイヤモンド）、 Si_2O-nH_2O 、チッカ珪素、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ等が好ましい。分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少ない等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ（これらジルコニアを含有するセラミックスを以下においてジルコニアと略す）が特に好ましく用いられる。

【0056】

平板状有機銀塩粒子を分散する際に用いられる装置類において、該有機銀塩粒子が接触する部材の材質としてジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素などのセラミックス類またはダイヤモンドを用いることが好ましく、中でも、ジルコニアを用いることが好ましい。

【0057】

上記分散をおこなう際、バインダー濃度は有機銀塩質量の0.1～10%添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が45℃を上回らないことが好ましい。また、本分散の好ましい運転条件としては、例えば高圧ホモジナ

イザを分散手段として用いる場合には、 $29.42\text{MPa} \sim 98.06\text{MPa}$ 、
 運転回数は2回以上が好ましい運転条件として挙げられる。又、メディア分散機
 を分散手段として用いる場合には、周速が $6\text{m/秒} \sim 13\text{m/秒}$ が好ましい条件
 として挙げられる。

【0058】

又、本発明に係る熱現像感光材料において好ましい態様は、当該材料の支持体
 面と垂直な断面を電子顕微鏡観察した時、 $0.025\mu\text{m}^2$ 未満の投影面積を示
 す有機銀塩粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の70%以上を示し、且つ、
 $0.2\mu\text{m}^2$ 以上の投影面積を示す粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の1
 0%以下である特徴を有する有機銀塩、更には感光性ハロゲン化銀を含有する感
 光性乳剤を塗布してなるものである。このような場合、感光性乳剤中において有
 機銀塩粒子の凝集が少なく、且つ、均一に分布した状態を得ることができる。

【0059】

このような特徴を有する感光性乳剤を作製する条件としては、特に限定されな
 いが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態および／または前記ソーブ
 に硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つことや、ソーブと反応する硝
 酸銀の割合を最適にすること、分散粉碎にはメディア分散機または高圧ホモジナ
 イザなどで分散すること、その際バインダーの使用量（濃度）としては有機銀塩
 質量の0.1～10%とすること、乾燥から本分散終了までの温度が 45°C を上
 回らないことなどに加えて、調液時にはディゾルバを使用し周速 2.0m/秒 以
 上で攪拌することなどが好ましい条件として挙げられる。

【0060】

上記記載のような特定の投影面積値を有する有機銀塩粒子の投影面積や全投影
 面積にしめる割合などは、上記記載の平板状粒子の平均厚さを求める個所で記載
 したと同様に、TEM（透過型電子顕微鏡）を用いた方法により、有機銀塩粒子
 に相当する個所を抽出する。

【0061】

この際に凝集した有機銀塩粒子はひとつの粒子と見なして処理し各粒子の面積
 (AREA)を求める。同様にして少なくとも1,000個、好ましくは2,0

00個の粒子について面積を求め、それぞれについて、 $A: 0.025 \mu\text{m}^2$ 未満、 $B: 0.025 \mu\text{m}^2$ 以上、 $0.2 \mu\text{m}^2$ 未満、 $C: 0.2 \mu\text{m}^2$ 以上の3つの群に分類する。本発明の感光材料は、A群に属する粒子の面積の合計が測定された全粒子の面積の70%以上であり、かつC群に属する粒子の面積の合計が測定された全粒子の面積の10%以下を満たすものであることが好ましい。

【0062】

上記手順で計測をおこなう際にはあらかじめ、標準試料を用いて、1画素あたりの長さ補正（スケール補正）および計測系の2次元ひずみの補正を上述した針状比率の平均値を算出する際に行った方法を用いることが好ましい。

【0063】

画像処理技術の詳細は前記と同様「田中弘編 画像処理応用技術（工業調査会）」を参考にすることができ、画像処理プログラムまたは装置としては上記操作が可能なのであれば特に限定はされないが、やはり一例として前記と同様ニレコ社製Luzex-IIIが挙げられる。

【0064】

本発明に係る有機銀塩粒子は、単分散粒子であることが好ましく、好ましい単分散度としては1~30%であり、この範囲の単分散粒子にすることにより、濃度の高い画像が得られる。ここでいう単分散度とは、下記式で定義される。

【0065】

$$\text{単分散度} = \{ (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \} \times 100$$

上記記載の有機銀塩の平均粒径（円相当径）は $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは、 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。なお、平均粒径（円相当径）とは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径を表す。

【0066】

本発明においては感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して 1m^2 当たり 0.3g 以上、 1.5g 以下であることが好ましい。この範囲にすることで医用画像として用いる場合は、好ましい画像が得られる。 1m^2 当たり 0.3g 未満では画像濃度が低下してしまうことがあ

る。また、 1 m^2 当たり 1.5 g を越えるとかぶりが増加したり、PS版への焼き付け時に感度低下をおこしてしまうことがある。

【0067】

本発明に係るハロゲン化銀（以下、感光性ハロゲン化銀粒子またはハロゲン化銀粒子ともいう）について説明する。なお、本発明に係るハロゲン化銀とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に光吸収し得て、又は、人為的に物理化学的な方法により可視光ないし赤外光を吸収し得て、かつ紫外光領域から赤外光領域の光波長範囲内のいずれかの領域の光を吸収したときに当該ハロゲン化銀結晶内及び／又は結晶表面において物理化学的変化が起こり得るように処理製造されたハロゲン化銀結晶粒子をいう。

【0068】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子自体は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press 刊、1964年) 等に記載された方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤（ハロゲン化銀乳剤ともいう）として調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよいが、上記方法の中でも形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する所謂コントロールダブルジェット法が好ましい。ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

【0069】

粒子形成は通常、ハロゲン化銀種粒子（核）生成と粒子成長の2段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、又核（種粒子）形成と粒子成長を分離して行う方法でもよい。粒子形成条件である pAg 、 pH 等をコントロー

ルして粒子形成を行うコントロールダブルジェット法が粒子形状やサイズのコントロールができるので好ましい。例えば、核生成と粒子成長を分離して行う法を行う場合には、先ず銀塩水溶液とハライド水溶液をゼラチン水溶液中で均一、急速に混合させ核（種粒子）生成（核生成工程）した後、コントロールされた pAg 、 pH 等のもとで銀塩水溶液とハライド水溶液を供給しつつ粒子成長させる粒子成長工程によりハロゲン化銀粒子を調製する。粒子形成後、脱塩工程により不要な塩類等をヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等公知の脱塩法により除くことで所望のハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【 0 0 7 0 】

本発明において、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズは単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる粒子サイズの変動係数が 30% 以下をいう。好ましくは 20% 以下であり、更に好ましくは 15% 以下である。

【 0 0 7 1 】

粒子サイズの変動係数% = (粒径の標準偏差 / 粒径の平均値) $\times 100$

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、14面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子などを挙げることができるが、これらの中、特に、立方体、八面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子が好ましい。

【 0 0 7 2 】

平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は、好ましくは 1.5 以上、100 以下、より好ましくは 2 以上、50 以下である。これらについては米国特許第 5, 264, 337 号、同 5, 314, 798 号、同 5, 320, 958 号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

【 0 0 7 3 】

ハロゲン化銀粒子外表面の晶癖については特に制限はないが、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着反応において、晶癖（面）選択性を有する増感色素を使用する場合には、その選択性に適応する晶癖を相対的に高い割合で有するハロゲン化銀粒子を使用することが好ましい。例えば、ミラー指数 $[100]$ の結晶

面に選択的に吸着する増感色素を使用する場合には、ハロゲン化銀粒子外表面において〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好まし、80%以上であることが特に好ましい。なお、ミラー指数〔100〕面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)により求めることができる。

【0074】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に平均分子量5万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましいが、特にハロゲン化銀粒子の核形成時に用いることが好ましい。

【0075】

本発明において低分子量ゼラチンは、平均分子量5万以下のものが好ましく、より好ましくは2000～40000であり、特に好ましくは5000～25000である。ゼラチンの平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィーで測定することができる。低分子量ゼラチンは、通常用いられる平均分子量10万程度のゼラチン水溶液にゼラチン分解酵素を加えて酵素分解したり、酸又はアルカリを加えて加熱し加水分解したり、大気圧下又は加圧下での加熱により熱分解したり、超音波照射して分解したり、それらの方法を併用したりして得ることができる。

【0076】

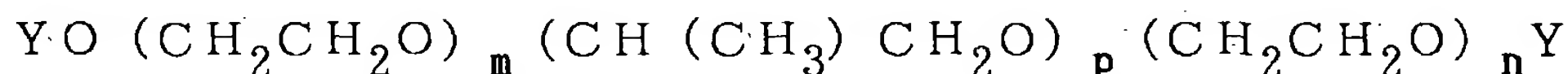
核形成時の分散媒の濃度は5質量%以下が好ましく、0.05～3.0質量%の低濃度で行うのがより好ましい。

【0077】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に下記の一般式で表される化合物を用いることが好ましい。

【0078】

一般式



式中、Yは水素原子、 $-SO_3M$ 、又は $-CO-B-COOM$ を表し、Mは水

素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基又は炭素原子数 5 以下のアルキル基にて置換されたアンモニウム基を表し、B は有機 2 塩基性酸を形成する鎖状又は環状の基を表す。m 及び n は各々 0 ～ 5 0 を表し、p は 1 ～ 1 0 0 を表す。

【 0 0 7 9 】

上記の一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料を製造するに際し、ゼラチン水溶液を製造する工程、ゼラチン溶液に水溶性ハロゲン化物及び水溶性銀塩を添加する工程、乳剤を支持体上に塗布する工程等、乳剤原料を攪拌したり、移動したりする場合の著しい発泡に対する消泡剤として好ましく用いられてきたものであり、消泡剤として用いる技術は例えば特開昭 4 4 - 9 4 9 7 号に記載されている。上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は核形成時の消泡剤としても機能する。

【 0 0 8 0 】

上記一般式で表される化合物は銀に対して 1 質量% 以下で用いるのが好ましく、より好ましくは 0. 0 1 ～ 0. 1 質量% で用いる。

【 0 0 8 1 】

上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は核形成時に存在していればよく、核形成前の分散媒中に予め加えておくのが好ましいが、核形成中に添加してもよいし、核形成時に使用する銀塩水溶液やハライド水溶液に添加して用いてもよい。好ましくはハライド水溶液若しくは両方の水溶液に 0. 0 1 ～ 2. 0 質量% で添加して用いることである。又、上記一般式で表される化合物は核形成工程の少なくとも 5 0 % に亘る時間で存在せしめるのが好ましく、更に好ましくは 7 0 % 以上に亘る時間で存在せしめる。上記一般式で表される化合物は粉末で添加しても、メタノール等の溶媒に溶かして添加してもよい。

【 0 0 8 2 】

なお、核形成時の温度は通常 5 ～ 6 0 ℃、好ましくは 1 5 ～ 5 0 ℃であり、一定の温度であっても、昇温パターン（例えば、核形成開始時の温度が 2 5 ℃で、核形成中徐々に温度を挙げ、核形成終了時の温度が 4 0 ℃の様な場合）やその逆のパターンであっても前記温度範囲内で制御するのが好ましい。

【 0 0 8 3 】

核形成に用いる銀塩水溶液及びハライド水溶液の濃度は3.5モル/L以下が好ましく、更には0.01~2.5モル/Lの低濃度域で用いられるのが好ましい。核形成時の銀イオンの添加速度は、反応液1L当たり 1.5×10^{-3} モル/分~ 3.0×10^{-1} モル/分が好ましく、更に好ましくは 3.0×10^{-3} モル/分~ 8.0×10^{-2} モル/分である。

【0084】

核形成時のpHは通常1.7~10の範囲に設定できるが、アルカリ側のpHでは形成する核の粒径分布を広げてしまうので好ましくはpH2~6である。又、核形成時のpBrは通常0.05~3.0であり、好ましくは1.0~2.5、より好ましくは1.5~2.0である。

【0085】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀粒子は還元可能な銀源（有機銀塩）に近接するように配置するのが好ましい。

【0086】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は予め調製しておき、これを有機銀塩粒子を調製するための溶液に添加するのが、ハロゲン化銀調製工程と有機銀塩粒子調製工程を分離して扱えるので製造コントロール上も好ましいが、英国特許第1,447,454号に記載されている様に、有機銀塩粒子を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させこれに銀イオンを注入することで有機銀塩粒子の生成とほぼ同時に生成させることもできる。

【0087】

又、有機銀塩にハロゲン含有化合物を作用させ、有機銀塩のコンバージョンによりハロゲン化銀粒子を調製することも可能である。即ち、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、又は有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。

【0088】

ハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、

ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第4, 0 0 9, 0 3 9号、同3, 4 5 7, 0 7 5号、同4, 0 0 3, 7 4 9号、英国特許第1, 4 9 8, 9 5 6号及び特開昭5 3 - 2 7 0 2 7号、同5 3 - 2 5 4 2 0号に詳説される金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム等の無機ハロゲン化物、例えばトリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドの様なオニウムハライド類、例えば、ヨードフォルム、ブロモフォルム、四塩化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等のハロゲン化炭化水素類、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド等のN-ハロゲン化合物、その他例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等がある。この様にハロゲン化銀を有機酸銀塩とハロゲンイオンとの反応により有機酸銀塩中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製することもできる。また、別途調製したハロゲン化銀にこれらの有機銀塩の一部をコンバージョンすることで製造したハロゲン化銀粒子を併用してもよい。

【0 0 8 9】

これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、有機銀塩のコンバージョンによるハロゲン化銀粒子とも、有機銀塩1モルに対し0. 0 0 1~0. 7モル使用するのが好ましく、0. 0 3~0. 5モル使用するのがより好ましい。

【0 0 9 0】

本発明に用いられるハロゲン化銀には、元素周期律表の6族~11族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。これらは1種類でも同種或いは異種の金属錯体を2種以上併用してもよい。これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体又は錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モル~ 1×10^{-2} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} ~ 1×10^{-4} の

範囲がより好ましい。本発明においては、遷移金属錯体又は錯体イオンは下記一般式で表されるものが好ましい。

【 0 0 9 1 】

一般式 $[ML_6]^m$

式中、Mは元素周期表の6～11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子を表し、mは0、-1、-2、-3又は-4を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲンイオン（弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン）、シアナイド、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なってもよい。

【 0 0 9 2 】

これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、核形成、成長の段階で添加するのがより好ましく、特に好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回にわたって分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布をもたせて含有させることもできる。

【 0 0 9 3 】

これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩水溶液とハライド水溶液が

同時に混合されるとき第 3 の水溶液として添加し、3 液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl 、 KCl とと一緒に溶解した水溶液をハライド水溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【 0 0 9 4 】

別途調製した感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができるが、熱現像感光材料においては脱塩しないで用いることもできる。

【 0 0 9 5 】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子には化学増感を施すことができる。例えば、特開 2 0 0 1 - 2 4 9 4 2 8、同 2 0 0 1 - 2 4 9 4 2 6 に開示されている方法等により、硫黄などのカルコゲン原子を有する化合物や金イオンなどの貴金属イオンを放出する貴金属化合物を用いて化学増感中心（化学増感核）を形成付与できる。本発明においては上記のカルコゲン原子を有する化合物による化学増感と貴金属化合物を用いる化学増感を併用することが特に好ましい。

【 0 0 9 6 】

本発明においては、以下に示すカルコゲン原子を含有する化合物により化学増感されているのが好ましい。

【 0 0 9 7 】

これら有機増感剤として有用なカルコゲン原子を含有する化合物はハロゲン化銀へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることが好ましい。

【 0 0 9 8 】

これらの有機増感剤としては、特開昭 6 0 - 1 5 0 0 4 6 号、特開平 4 - 1 0 9 2 4 0 号、同 1 1 - 2 1 8 8 7 4 号等が開示されている種々の構造を有する有

機増感剤を用いることができるが、それらのうちカルコゲン原子が炭素原子又はリン原子と二重結合で結ばれている構造を有する化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【 0 0 9 9 】

有機増感剤としてのカルコゲン原子を含有する化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学増感を施す際の反応環境などにより変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルである。本発明における化学増感環境としては特に制限はないが、感光性ハロゲン化銀粒子上のカルコゲン化銀又は銀核を消滅或いはそれらの大きさを減少させ得る化合物の存在下において、又特に銀核を酸化しうる酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施すことが好ましく、該増感条件として、 pAg としては6～11が好ましく、より好ましくは7～10であり、 pH は4～10が好ましく、より好ましくは5～8、又、温度としては30℃以下で増感を施すことが好ましい。

【 0 1 0 0 】

従って、本発明の熱現像感光材料においては、前記感光性ハロゲン化銀が、該粒子上の銀核を酸化しうる酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いて温度30℃以下において化学増感を施され、かつ、有機銀塩と混合して分散され脱水及び乾燥された感光性ハロゲン化銀乳剤を用いることが好ましい。

【 0 1 0 1 】

また、これらの有機増感剤を用いた化学増感は分光増感色素またはハロゲン化銀粒子に対して吸着性を有するヘテロ原子含有化合物の存在下で行われることが好ましい。ハロゲン化銀に吸着性を有する化合物の存在下化学増感を行うことで、化学増感中心核の分散化を防ぐことができ高感度、低かぶりを達成できる。本発明において用いられる分光増感色素については後述するが、ハロゲン化銀に吸着性を有するヘテロ原子含有化合物とは、特開平3-24537号に記載されている含窒素複素環化合物が好ましい例として挙げられる。本発明に用いられる含窒素複素環化合物において、複素環としてはピラゾール環、ピリミジン環、1,

2, 4-トリアゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 3-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 2, 3, 4-テトラゾール環、ピリダジン環、1, 2, 3-トリアジン環、これらの環が2～3個結合した環、例えばトリアゾロトリアゾール環、ジアザインデン環、トリアザインデン環、ペンタアザインデン環などを挙げることができる。単環の複素環と芳香族環の縮合した複素環、例えばフタラジン環、ベンズイミダゾール環、インダゾール環、ベンズチアゾール環なども適用できる。

【0102】

これらの中で好ましいのはアザインデン環であり、かつ置換基としてヒドロキシル基を有するアザインデン化合物、例えばヒドロキシトリアザインデン、ヒドロキシテトラアザインデン、ヒドロキシペンタアザインデン化合物等が更に好ましい。

【0103】

複素環にはヒドロキシル基以外の置換基を有してもよい。置換基としては例えばアルキル基、置換アルキル基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基などを有してもよい。

【0104】

これら含複素環化合物の添加量はハロゲン化銀粒子の大きさや組成その他の条件等に応じて広い範囲に亘って変化するが、おおよその量はハロゲン化銀1モルあたりの量で 10^{-6} モル～1モルの範囲であり、好ましくは 10^{-4} モル～ 10^{-1} モルの範囲である。

【0105】

本発明に係るハロゲン化銀粒子には、前述のように、金イオンなどの貴金属イオンを放出する化合物を利用して貴金属増感を施すことができる。例えば、金増感剤として、塩化金酸塩や有機金化合物が利用できる。

【0106】

又、上記の増感法その他、還元増感法等も用いることができ、還元増感の具体的

な化合物としてはアスコルビン酸、2酸化チオ尿素、塩化第1スズ、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。

【0107】

本発明に係る化学増感を施されるハロゲン化銀は、有機銀塩の存在下で形成されたものでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、また、両者が混合されたものでもよい。

【0108】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀粒子には分光増感色素を吸着させ分光増感を施すことが好ましい。分光増感色素としてシアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同4,740,455号、同4,741,966号、同4,751,175号、同4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRD17643IV-A項(1978年12月p.23)、同18431X項(1978年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーメーザーやスキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を用いるのが好ましい。例えば、特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0109】

有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核

、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核を含む。

【0110】

本発明においては特に赤外に分光感度を有する増感色素を用いることが好ましい。本発明において、好ましく用いられる赤外分光増感色素としては、例えば、米国特許第4,536,473号、同4,515,888号、同4,959,294号等が開示されている赤外分光増感色素が挙げられる。

【0111】

本発明において用いられる赤外分光増感色素については、ベンズアゾール環のベンゼン環上にスルフィニル基が置換されていることを特徴とした長鎖のポリメチン色素が特に好ましい。

【0112】

上記の赤外増感色素は、例えばエフ・エム・ハーマー著、The Chemistry of Heterocyclic Compounds第18巻、The Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissberger ed. Interscience社刊、New York 1964年)に記載の方法によって容易に合成することができる。

【0113】

これらの赤外増感色素の添加時期はハロゲン化銀調製後のどの時点でもよく、例えば、溶剤に添加して、或いは、微粒子状に分散した所謂固体分散状態でハロゲン化銀粒子或いはハロゲン化銀粒子／有機銀塩粒子を含有する感光性乳剤に添加できる。又、前記のハロゲン化銀粒子に対し吸着性を有するヘテロ原子含有化合物と同様に、化学増感に先立ってハロゲン化銀粒子に添加し吸着させた後、化学増感を施すこともでき、これにより化学増感中心核の分散化を防ぐことができ、高感度、低かぶりを達成することができる。

【0114】

本発明において、上記の分光増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いら

れる。

【0115】

本発明の熱現像感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子又は有機銀塩粒子を含有する乳剤は、増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感効果を発現する物質を乳剤中に含ませ、これによりハロゲン化銀粒子が強色増感されていてもよい。

【0116】

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質は R D 1 7 6 4 3 (1978年12月発行) 第23頁IVのJ項、あるいは特公平9-25500号、特公昭43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号、特開平5-341432号等に記載されているが、本発明においては、強色増感剤として下記の一般式で表される複素芳香族メルカプト化合物又はメルカプト誘導体化合物が好ましい。

【0117】

一般式 $Ar-SM$

式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウム、またはテルリウム原子を有する芳香族複素環または芳香族縮合環である。好ましい芳香族複素環または芳香族縮合環としてはベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンズチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンズセレナゾール、ベンズテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン、またはキナゾリン等が挙げられる。しかしながら、他の芳香族複素環も含まれる。

【0118】

なお、有機酸銀塩又はハロゲン化銀粒子乳剤の分散物中に含有させたときに実質的に上記のメルカプト化合物を生成するメルカプト誘導体化合物も本発明に含まれる。特に、下記の一般式で表されるメルカプト誘導体化合物が好ましい例として挙げられる。

【0119】

一般式 $A_r - S - S - A_r$

式中の A_r は上記の一般式で表されたメルカプト化合物の場合と同義である。

【 0 1 2 0 】

上記の芳香族複素環または芳香族縮合環は、例えば、ハロゲン原子（例えば、C l、B r、I）、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基（例えば、1 個以上の炭素原子、好ましくは、1 ～ 4 個の炭素原子を有するもの）及びアルコキシ基（例えば、1 個以上の炭素原子、好ましくは、1 ～ 4 個の炭素原子を有するもの）からなる群から選ばれる置換基を有しうる。

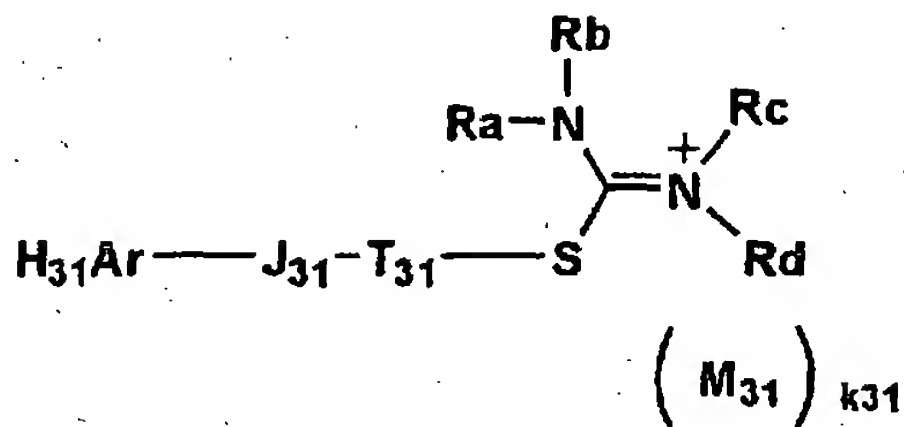
【 0 1 2 1 】

本発明においては、上記の強色増感剤の他に、特開 2001-330918 に開示されている次の一般式（1）で表される化合物と大環状化合物を強色増感剤として使用できる。

【0 1 2 2】

【化 4】

一般式(1)



【 0 1 2 3 】

式中、 $H_{31}Ar$ は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、 T_{31} は脂肪族炭化水素基からなる2価の連結基または単なる結合手を表し、 J_{31} は酸素原子、硫黄原子または窒素原子を一つ以上含む2価の連結基または単なる結合手を表す。 Ra 、 Rb 、 Rc 及び Rd は各々、水素原子、アシル基、脂肪族炭化水素基

、アリール基または複素環基を表し、 R_a と R_b 、 R_c と R_d 、 R_a と R_c 或いは R_b と R_d の間で結合して含窒素複素環基を形成してもよい。 M_{31} は分子内の電荷を相殺するに必要なイオンを表し、 k_{31} は分子内の電荷を相殺するに必要なイオンの数を表す。

【0 1 2 4】

一般式(1)において、 T_{31} で表される脂肪族炭化水素基からなる2価の連結基としては、直鎖、分岐または環状のアルキレン基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、更に好ましくは1~12のアルキレン基)、アルケニレン基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、更に好ましくは2~12のアルケニレン基)、アルキニレン基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、更に好ましくは2~12のアルキニレン基)等が挙げられる。

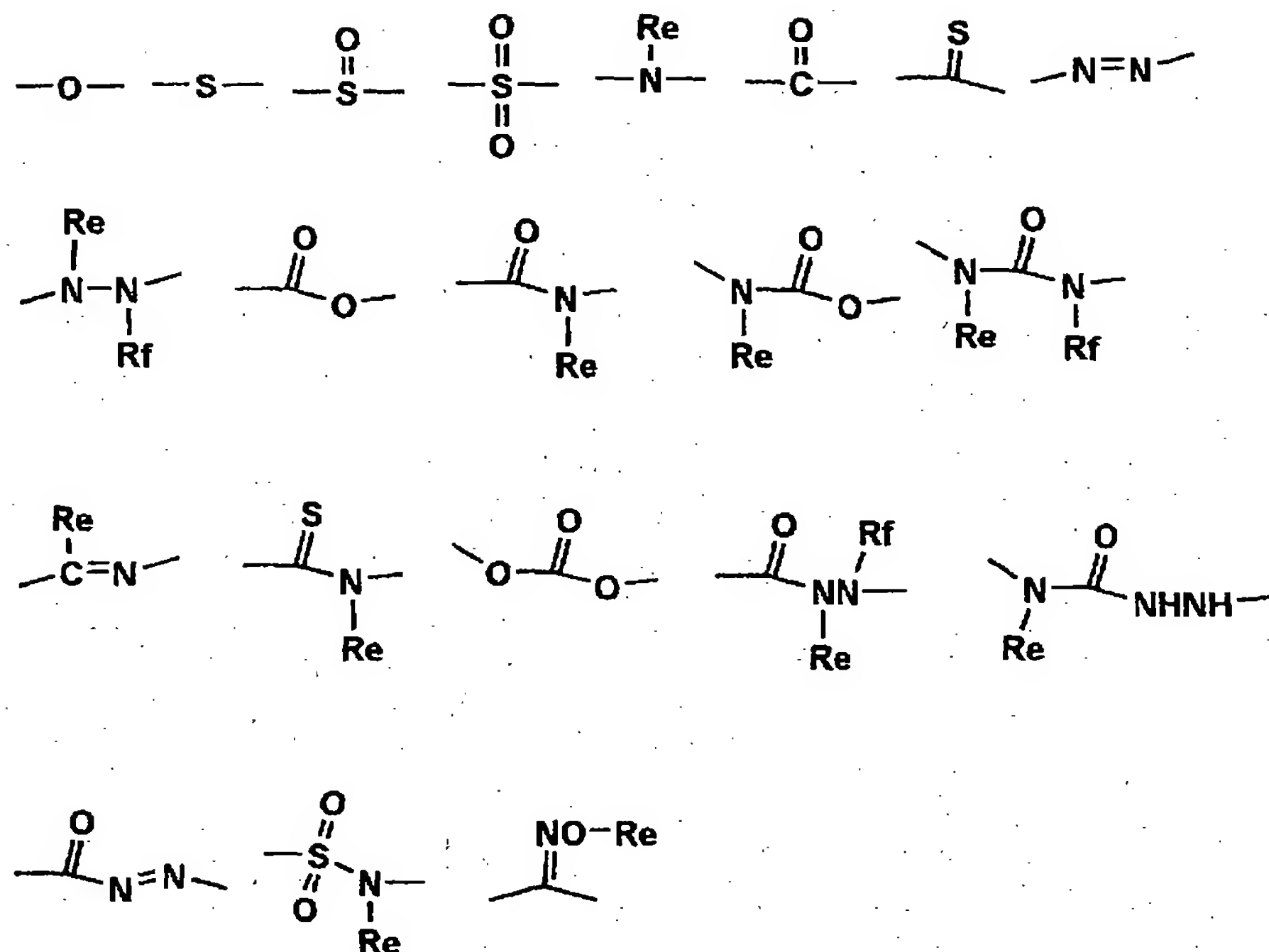
【0 1 2 5】

上記の各基は置換基を有していてもよい。

J_{31} で表される酸素原子、硫黄原子または窒素原子を一つ以上含む2価の連結基としては、例えば、以下のものが挙げられる。また、これらの組み合わせであってもよい。

【0 1 2 6】

【化5】



【0127】

ここで、Re 及び Rf は各々、前述した Ra ~ Rd に定義した内容に同義である。

【0128】

H₃₁Ar は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表すが、H₃₁Ar で表される芳香族炭化水素基としては好ましくは炭素数 6 ~ 30 のものであり、より好ましくは炭素数 6 ~ 20 の単環または縮環のアリール基であり、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、特に好ましくはフェニル基である。H₃₁Ar で表される芳香族複素環基としては N、O 及び S のうちの少なくとも一つの原子を含む 5 ~ 10 員の不飽和のヘテロ環基であり、これらの基中のヘテロ環は単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。このようなヘテロ環基中のヘテロ環として好ましくは、5 ~ 6 員の芳香族ヘテロ環、及びそのベンゾ縮合環であり、より好ましくは窒素原子を含む 5 ~ 6 員の芳香族ヘテロ環、及びそのベンゾ縮合環であり、更に好ましくは窒素原子を 1 ~ 2 原子含む 5 ~ 6 員の芳

香族ヘテロ環、及びそのベンゾ縮合環である。

【0129】

$H_{31}Ar$ で表される芳香族炭化水素基並びに芳香族複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、 T_{31} の置換基として挙げた基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。これらの置換基は更に置換されてもよく、また、置換基が二つ以上ある場合には各々、同じでも異なってもよい。 $H_{31}Ar$ で表される基は好ましくは芳香族複素環基である。

【0130】

Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd で表される脂肪族炭化水素基、アリール基及び複素環基は、前記 T_{31} に於て脂肪族炭化水素基、アリール基及び複素環基の例として挙げたと同様のものを挙げる事ができ、好ましい範囲も同様である。 Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd で表されるアシル基としては炭素数 1 ~ 12 の脂肪族或いは芳香族の基であり、具体的にはアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等の基が挙げられる。 Ra と Rb 、 Rc と Rd 、 Ra と Rc 或いは Rb と Rd の間で結合して形成する含窒素複素環基としては 3 ~ 10 員の飽和、不飽和のヘテロ環基（例えば、ピペリジン環、ピペラジン環、アクリジン環、ピロリジン環、ピロール環、モルフォリン環等の環基）が挙げられる。

【0131】

M_{31} で表される分子内の電荷を相殺するに必要なイオンとして酸アニオンの具体例としては例えば、ハロゲンイオン（例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン等）、 p -トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4 フッ化ホウ素イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0132】

ヘテロ原子を含む大環状化合物は、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子の少なくとも 1 つを含む 9 員環以上の大環状化合物である。代表的化合物としては、クラウンエーテルであり下記の Pedersen が 1967 年に合成し、その特異な性質を報告以来、数多く合成されているものである。これらの化合物は、C. J. Pedersen, Journal of Am

erican chemical Society vol. 86 (2495), 7017~7036 (1967); G. W. Gokel, S. H. Korzeniowski, "Macrocyclic polyether synthesis", Springer-Verlag. (1982); 小田、庄野、田伏編 "クラウンエーテルの化学" 化学同人 (1978); 田伏等 "ホスト-ゲスト" 共立出版 (1979); 佐々木、古賀 "有機合成化学" Vol 45 (6), 571~582 (1987) 等に詳細に書かれている。これらヘテロ原子を含む大環状化合物の具体例としては特開 2000-347343 段落 0030~0037 に記載されたものが挙げられる。

【0133】

強色増感剤は有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む乳剤層中に銀 1 モル当たり 0.001~1.0 モルの範囲で用いるのが好ましい。銀 1 モル当たり 0.01~0.5 モルの範囲で用いるのが特に好ましい。

【0134】

本発明においては、還元剤（銀イオン還元剤）として、特に、還元剤の少なくとも一種がビスフェノール誘導体である化合物を単独又は他の異なる化学構造を有する還元剤と併せて用いる。本発明に係る熱現像感光材料において、このような還元剤を用いることにより、現像銀の形状が変化し、CIE 1976 ($L^*u^*v^*$) 色空間又は ($L^*a^*b^*$) 色空間において、本発明の方法により作成した線形回帰直線が本発明の範囲に調整可能となり、従来の湿式の銀塩感光材料と同等以上の画像診断性に向上することができる。

【0135】

本発明に用いられる還元剤としては、前記一般式 (A-1)、より好ましくは前記一般式 (A-2) の還元剤が用いられる。

【0136】

一般式 (A-1) 中、Z は炭素原子とともに 3~10 員環を構成するのに必要な原子群を表し、該 3~10 員環は非芳香族環であるのが好ましく、該環として具体的に 3 員環としてはシクロプロピル、アジリジル、オキシラニル、4 員環としてはシクロブチル、シクロブテニル、オキセタニル、アゼチジニル、5 員環と

してはシクロペンチル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、テトラヒドロフラニル、ピロリジニル、テトラヒドロチエニル、6員環としてはシクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、テトラヒドロピラニル、ピラニル、ピペリジニル、ジオキサニル、テトラヒドロチオピラニル、ノルカラニル、ノルピナニル、ノルボルニル、7員環としてはシクロヘプチル、シクロヘプチニル、シクロヘプタジエニル、8員環としてはシクロオクタニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、シクロオクタトリエニル、9員環としてはシクロノナニル、シクロノネニル、シクロノナジエニル、シクロノナトリエニル、10員環としてはシクロデカニル、シクロデケニル、シクロデカジエニル、シクロデカトリエニル等の各基が挙げられる。

【 0 1 3 7 】

好ましくは3～6員環であり、より好ましくは5～6員環であり、最も好ましくは6員環であり、その中でもヘテロ原子を含まない炭化水素環が好ましい。該環はスピロ原子を通じて他の環とスピロ結合を形成してもよいし、芳香族環を含む他の環と如何様にも縮環してよい。また環上には任意の置換基を有することができる。前記炭化水素環は $-C=C-$ や $-C\equiv C-$ を含むアルケニル構造やアルキニル構造を含む炭化水素環であることが特に好ましい。

【 0 1 3 8 】

該置換基として具体的には、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、*i s o*-ペンチル基、2-エチルーヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等）、アルケニル基（例えば、エテニルー2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチルー3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチルー3-ブテニル基等）、シクロアルケニル基（例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、1-プロピニル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等）、アルキルカルボニルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等）、カルボキシ基、アルキル

カルボニルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基等）、ウレイド基（例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基等）、アルキルスルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等）、スルファモイル基（スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等）、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等）、アルキルアミノ基（例えばアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基等）、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等）、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等）、アルキニルアミノカルボニル基（例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等）、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等）等が挙げられる。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。特に好ましい置換基はアルキル基である。

【 0 1 3 9 】

R_1 、 R_2 はベンゼン環上に置換可能な基を表すが、例えば水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基があげられる。アルキル基として具体的には炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*i*s o-ペンチル基、2-エチルーヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニルー2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチルー3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチルー3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。より好ましくは、メチ

ル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。好ましくはメチル基、*t*-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、もっとも好ましくはメチル基である。アリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。複素環基として具体的にはピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、イミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基等の芳香族ヘテロ環基やペリジノ基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロピラニル基等の非芳香族ヘテロ環基が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよく、該置換基としては前述の環上の置換基をあげることができる。複数の R_1 、 R_2 は同じでも異なってもよいが、最も好ましくはすべてがメチル基の場合である。

【0140】

R_X は水素原子、又はアルキル基を表すが、アルキル基として具体的には炭素数1~10のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチルーヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニルー2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチルー3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチルー3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基等が挙げられる。好ましくは R_X は水素原子である。

【0141】

Q_0 はベンゼン環上に置換可能な基を表すが、具体的には炭素数1~25のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、ハロゲン化アルキル基（トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アルキニル基（プロパルギル基等）、

グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、アリール基（フェニル基等）、複素環基（ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セリナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（フェニルオキシカルボニル基等）、スルホンアミド基（メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、ウレタン基（メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等）、アシル基（アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等）、カルバモイル基（アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等）、アミド基（アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサナアミド基、ベンズアミド基等）、スルホニル基（メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等）、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、オキザ

モイル基等を挙げることができる。又これらの基は更にこれらの基で置換されていてもよい。n 及び m は 0 ~ 2 の整数を表すが、最も好ましくは n、m とともに 0 の場合である。

【 0 1 4 2 】

L は 2 価の連結基を表すが、好ましくはメチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基であり、炭素数は 1 ~ 2 0 が好ましく、1 ~ 5 がより好ましい。k は 0 ~ 1 の整数を表すが最も好ましくは k = 0 の場合である。

【 0 1 4 3 】

一般式 (A - 2) 中、 Q_1 はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 Q_2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表すが、ハロゲン原子として具体的には塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。好ましくはフッ素、塩素、臭素である。アルキル基として具体的には炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であることが好ましい。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*i*s o-ペンチル基、2-エチルーヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エチニルー2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチルー3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチルー3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。より好ましくは、メチル基、およびエチル基である。アリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基が挙げられる。ヘテロ環基としてはピリジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基等の 5 ~ 6 員環のヘテロ芳香族基が好ましく挙げられる。G は窒素原子又は炭素原子を表すが、好ましくは炭素原子である。n g は 0 又は 1 を表すが好ましくは 1 である。

【 0 1 4 4 】

Q_1 として最も好ましくはメチル基であり。 Q_2 として好ましくは水素原子、又はメチル基であり最も好ましくは水素原子である。

【 0 1 4 5 】

Z_2 は炭素原子及び G とともに 3 ~ 1 0 員の非芳香族環を構成するのに必要な

原子群を表すが、該 3～10 員の非芳香族環としては、前述の一般式 (A-1) におけるものと同義である。

【0146】

R_1 、 R_2 、 R_X 、 Q_0 、 k 、 n 、及び m は一般式 (A-1) におけるものと同義である。

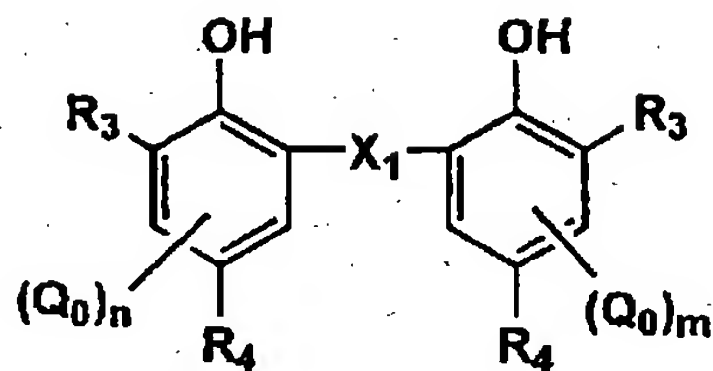
【0147】

本発明においては、前記一般式 (A-1) で表される化合物と下記一般式 (A-3) で表される化合物とを併用することが好ましい。併用比率としては〔一般式 (A-1) の質量〕 : 〔一般式 (A-3) の質量〕 = 95 : 5 ~ 55 : 45 が好ましく、より好ましくは 90 : 10 ~ 60 : 40 である。

【0148】

【化 6】

一般式(A-3)



【0149】

前記一般式 (A-3) 中、 X_1 はカルコゲン原子または CHR を表す。カルコゲン原子としては、硫黄、セレン、テルルであり、好ましくは硫黄原子である。 CHR における R は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を表し、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等であり、アルキル基としては置換、または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキサジエニル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、

3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等である。

【0150】

これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等）、シクロアルケニル基（例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等）、アルキルカルボニルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等）、カルボキシ基、アルキルカルボニルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基等）、ウレイド基（例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基等）、アルキルスルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等）、スルファモイル基（スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等）、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等）、アルキルアミノ基（例えばアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基等）、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等）、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等）、アルキニルアミノカルボニル基（例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等）、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等）等が挙げられる。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。

【0151】

R_3 はアルキル基を表し、同一でも異なってもよいが、少なくとも一方は

2級または3級のアルキル基である。アルキル基としては置換または無置換の炭素数1～20のものが好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基等が挙げられる。

【0152】

アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、例えばアリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。また、 $(Q_0)_n$ および $(Q_0)_m$ と飽和環を形成してもよい。 R_1 は、好ましくはいずれも2級または3級のアルキル基であり、炭素数2以上、20以下が好ましい。より好ましくは3級アルキル基である。更に好ましくは*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくは1-メチルシクロヘキシル基である。

【0153】

R_4 は水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、スルフィニル基、シアノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。複数の R_3 、 R_4 は同じでも異なってもよい。

【0154】

R_4 は炭素数1～5が好ましく、更に好ましくは炭素数1～2である。これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘ

キシル基、シクロヘプチル基等)、アルケニル基(例えば、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等)、シクロアルケニル基(例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、1-プロピニル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アルキルカルボニルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等)、カルボキシ基、アルキルカルボニルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基等)、ウレイド基(例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基等)、アルキルスルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等)、スルファモイル基(スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等)、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等)、アルキルアミノ基(例えばアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基等)、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アルキニルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)等が挙げられる。 R_4 は好ましくはいずれも炭素数1~20のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0155】

Q_0 は一般式(A-1)におけるものと同義である。また、 Q_0 は R_3 、 R_4 と飽和環を形成してもよい。 Q_0 は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、またはアル

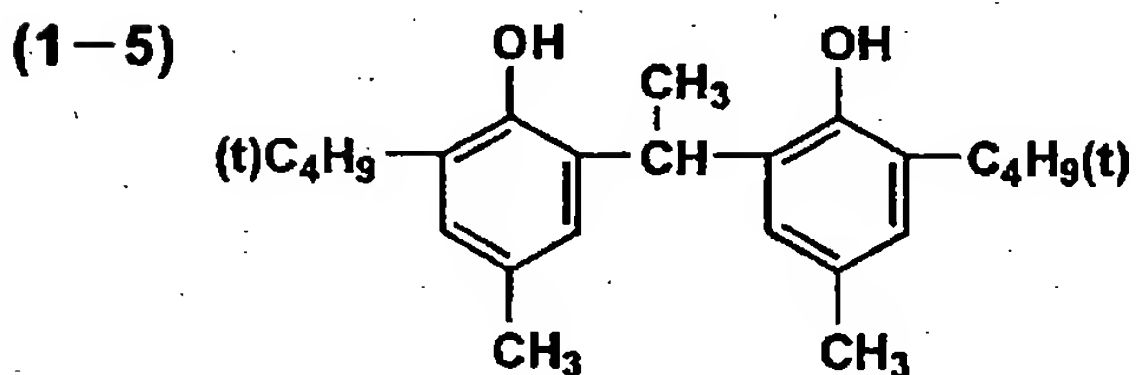
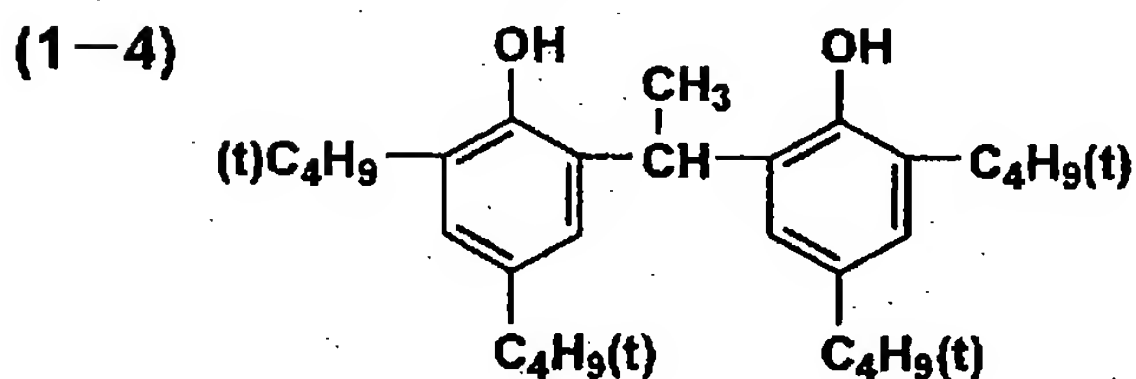
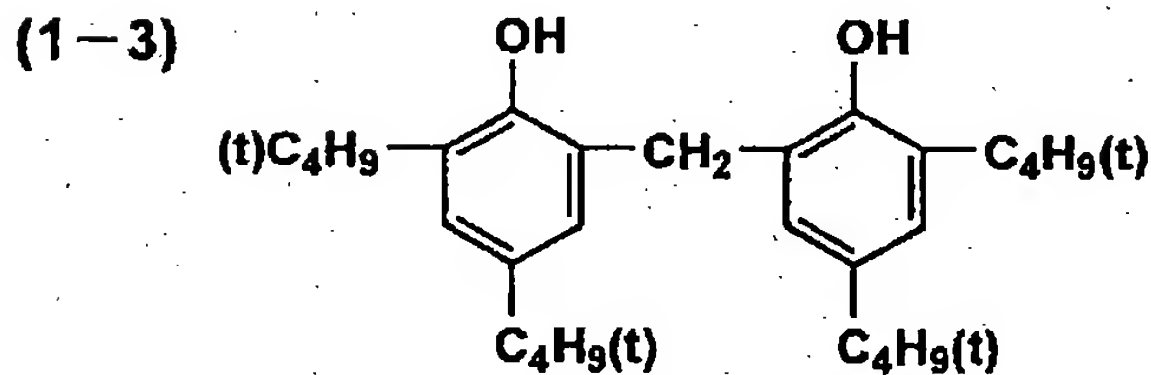
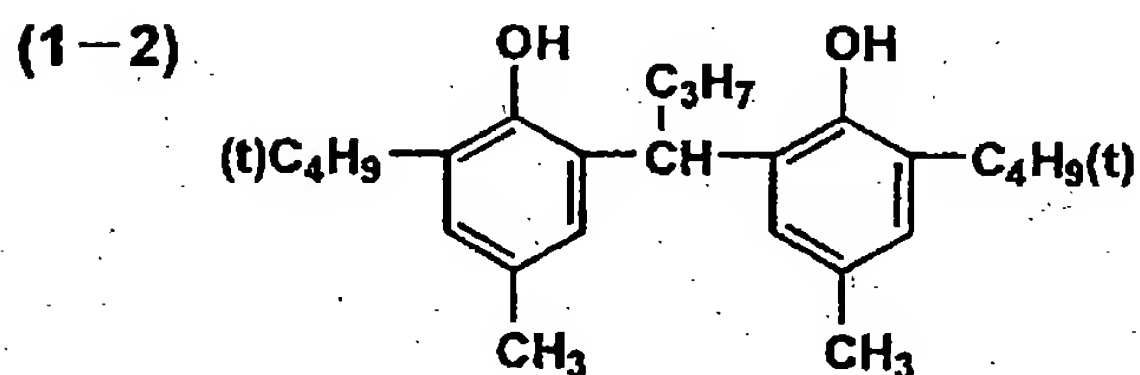
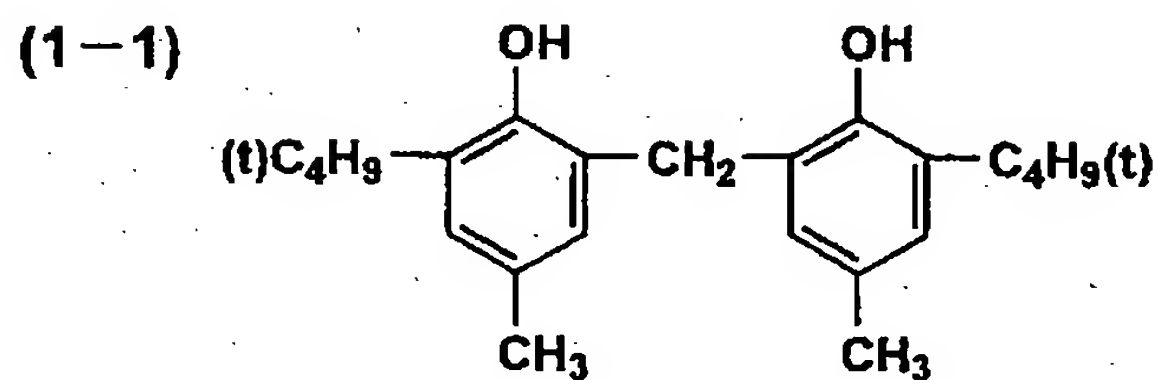
キル基であり、より好ましくは水素原子である。

【0156】

以下に、本発明の一般式（A-1）、（A-2）及び（A-3）で表される化合物の具体例を列記するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0157】

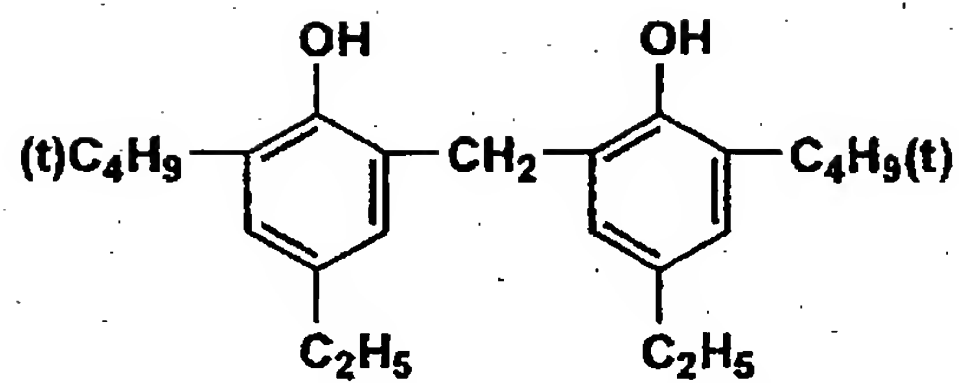
【化7】



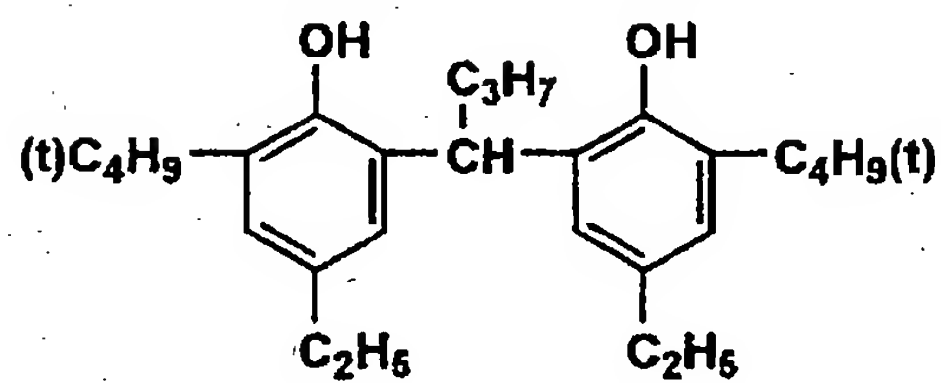
【0158】

【化 8】

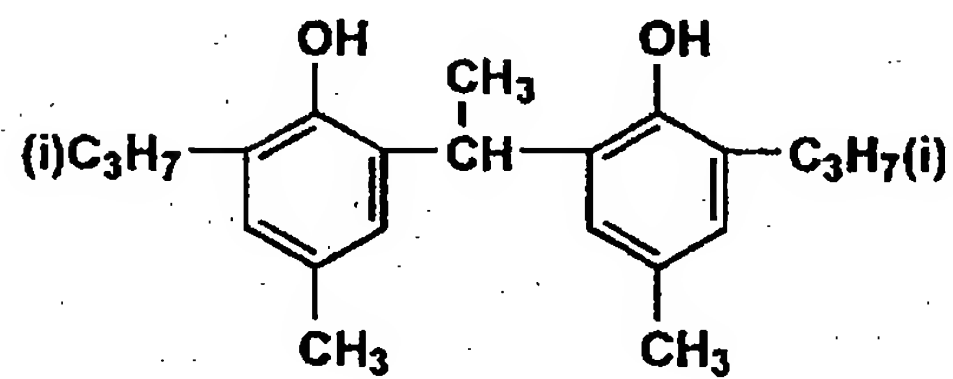
(1-6)



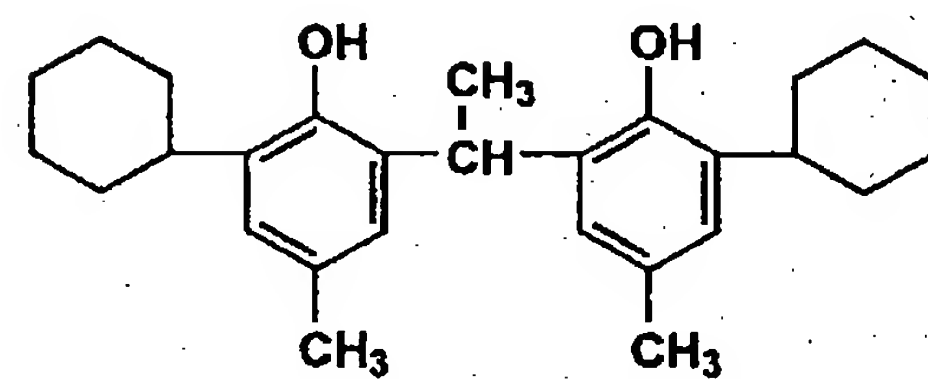
(1-7)



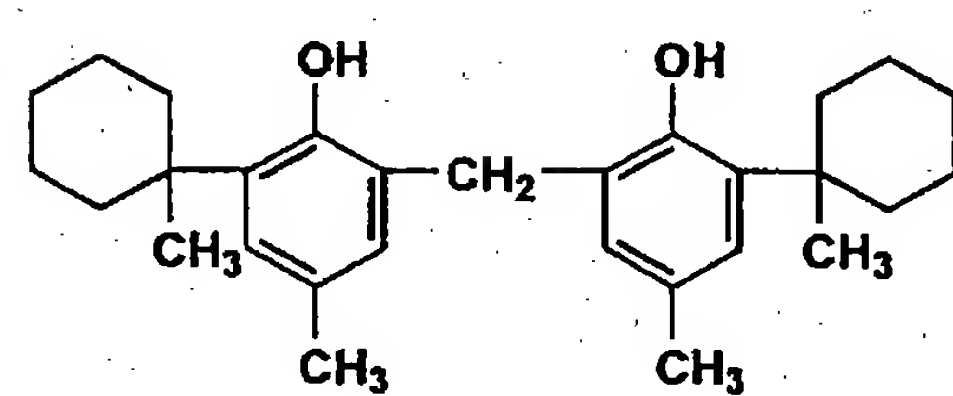
(1-8)



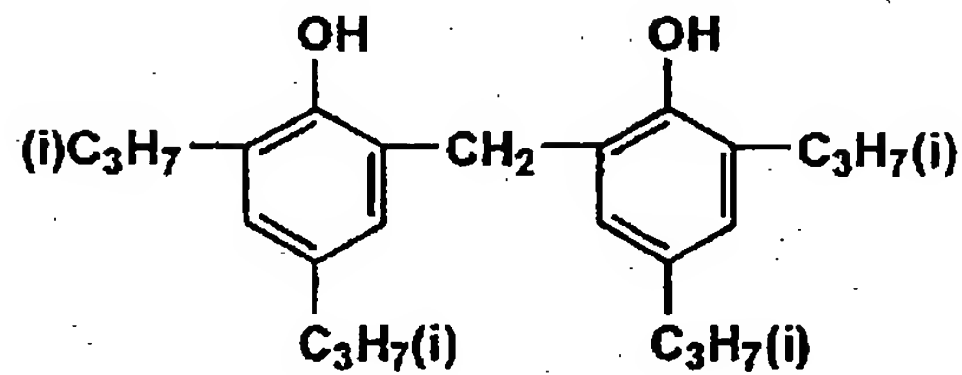
(1-9)



(1-10)



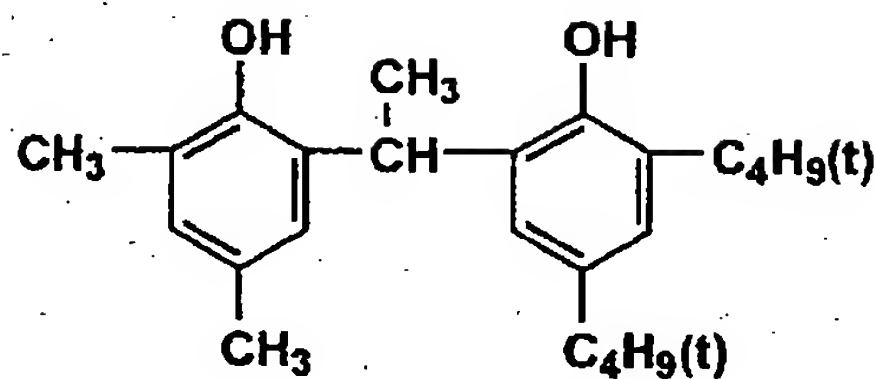
(1-11)



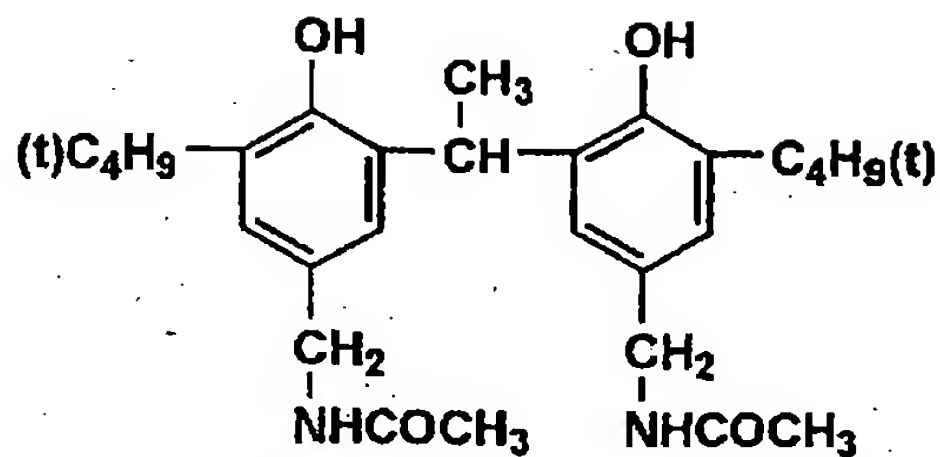
【 0 1 5 9 】

【化 9】

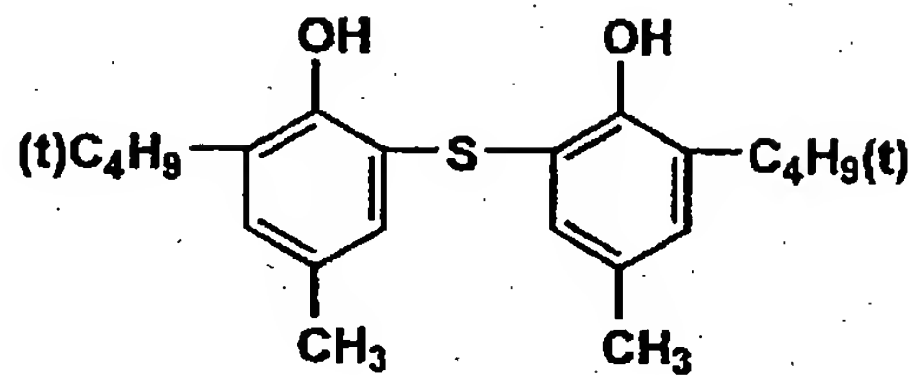
(1-12)



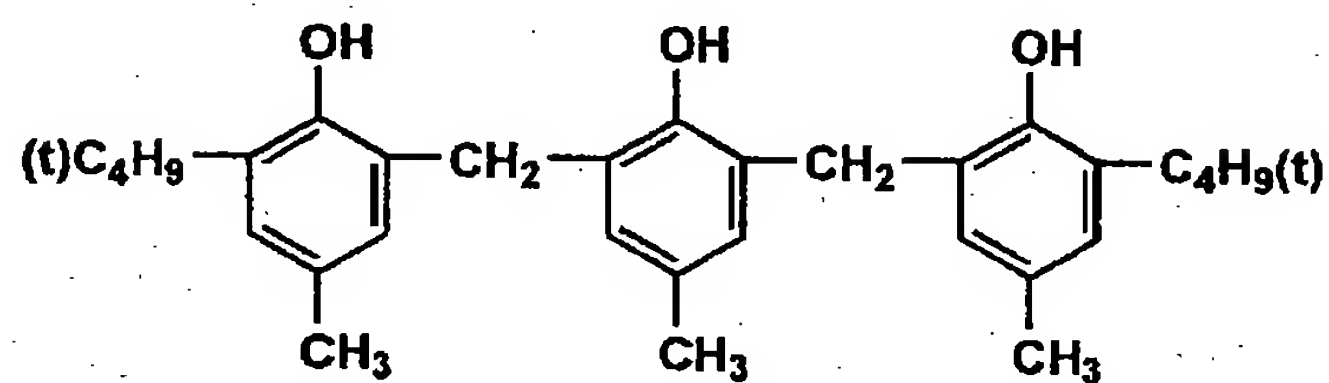
(1-13)



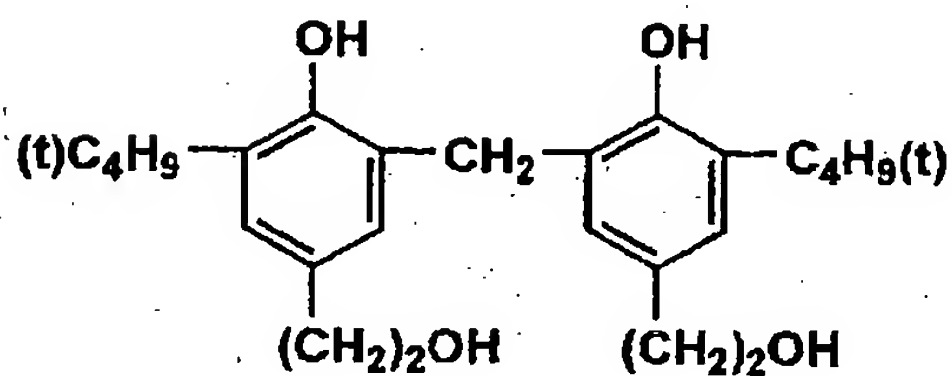
(1-14)



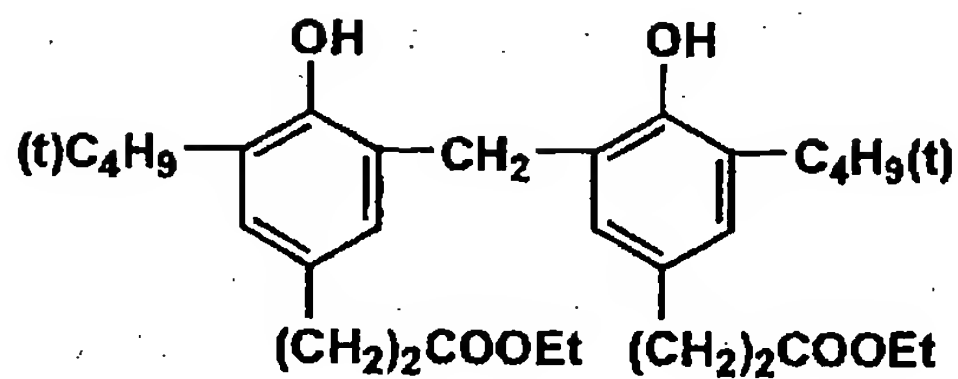
(1-15)



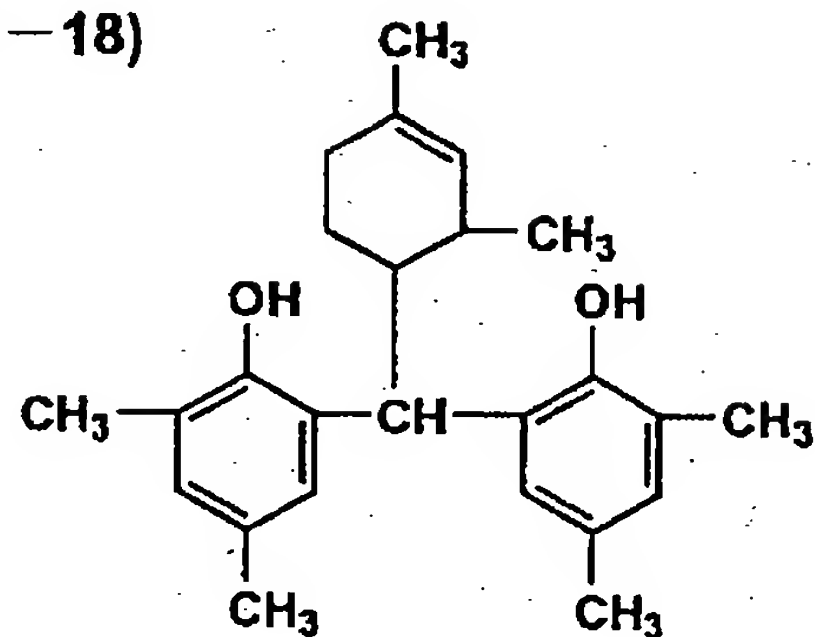
(1-16)



(1-17)



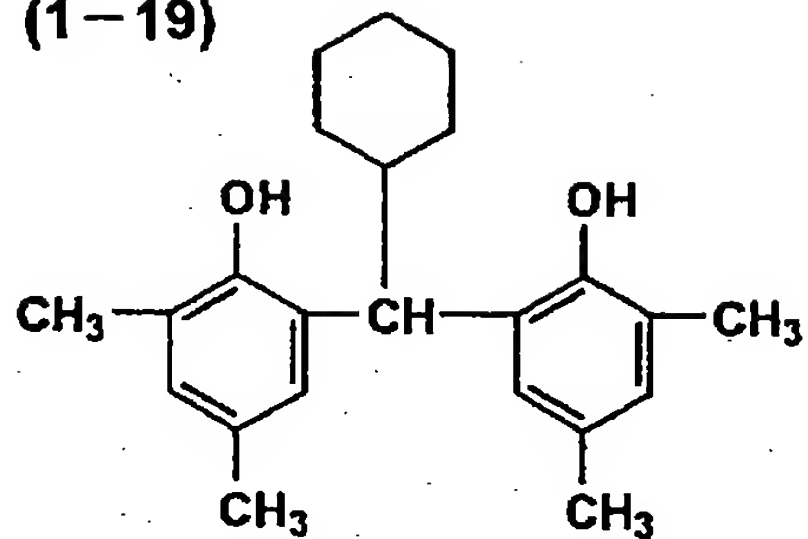
(1-18)



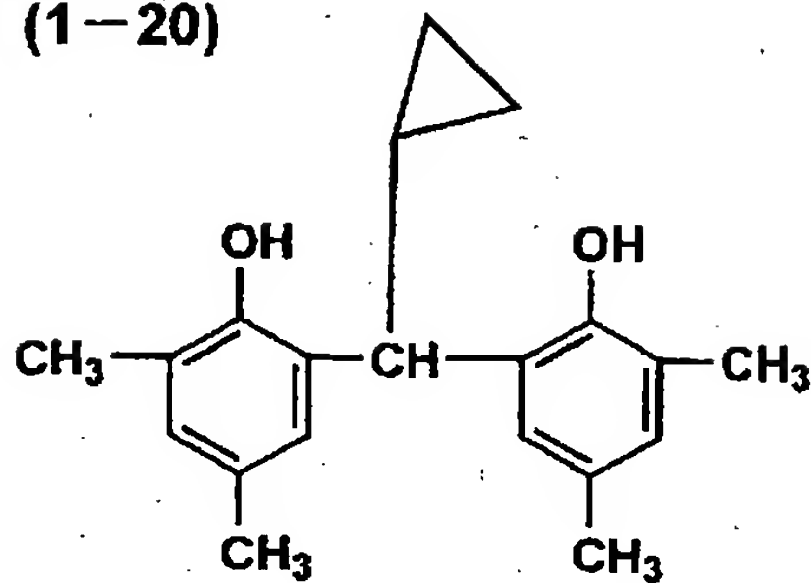
【 0 1 6 0 】

【化 10】

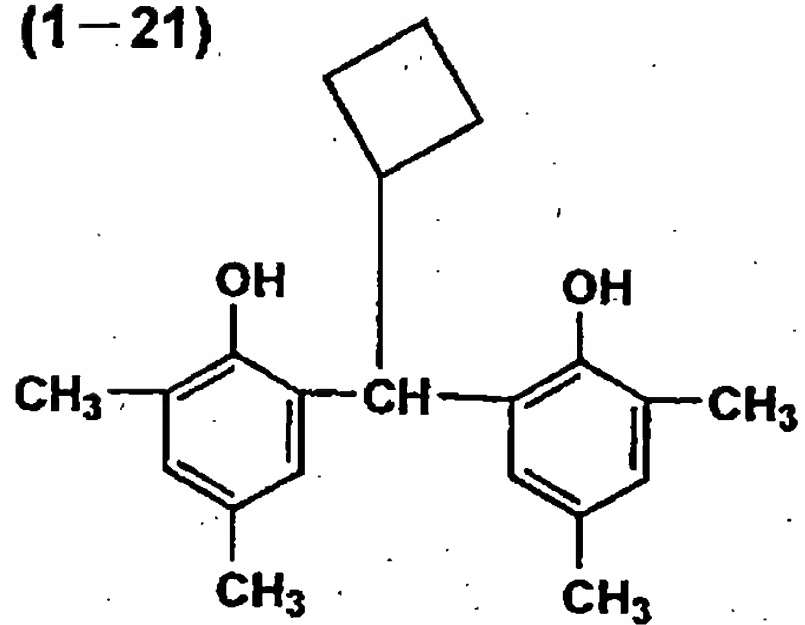
(1-19)



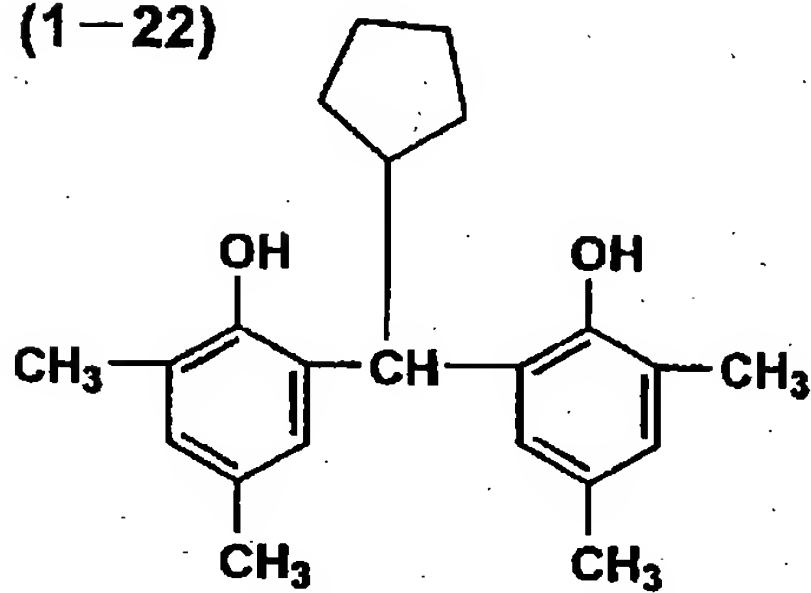
(1-20)



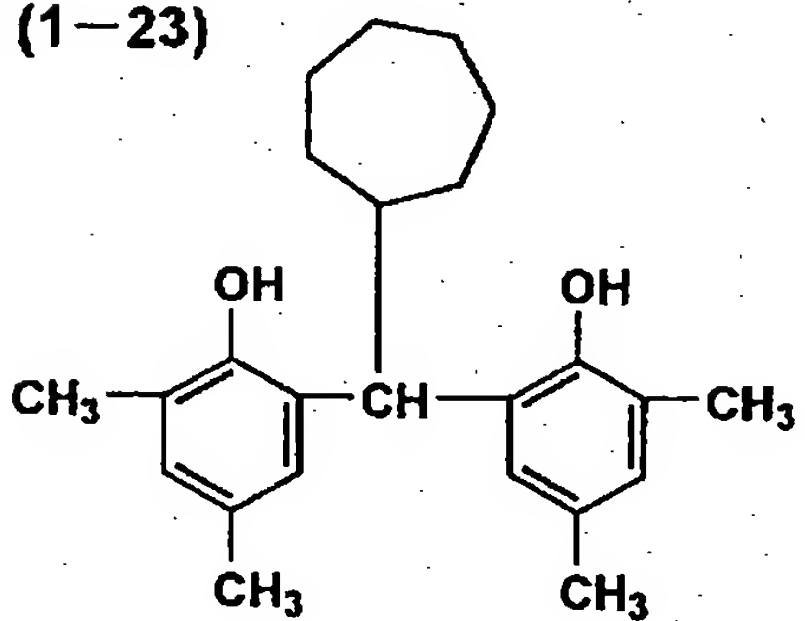
(1-21)



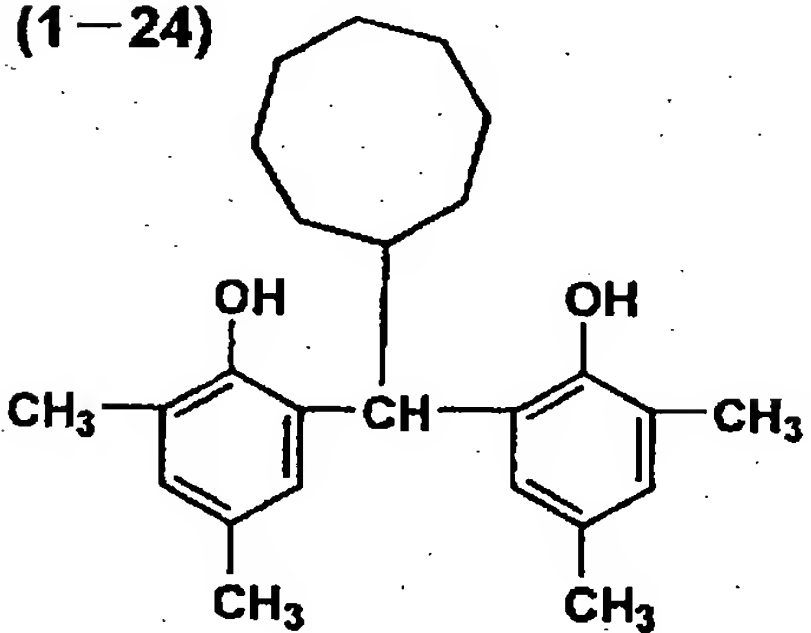
(1-22)



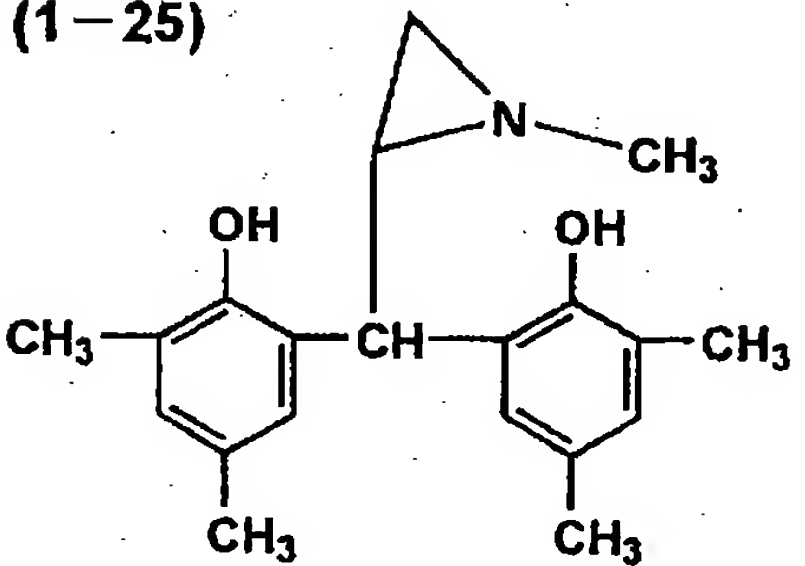
(1-23)



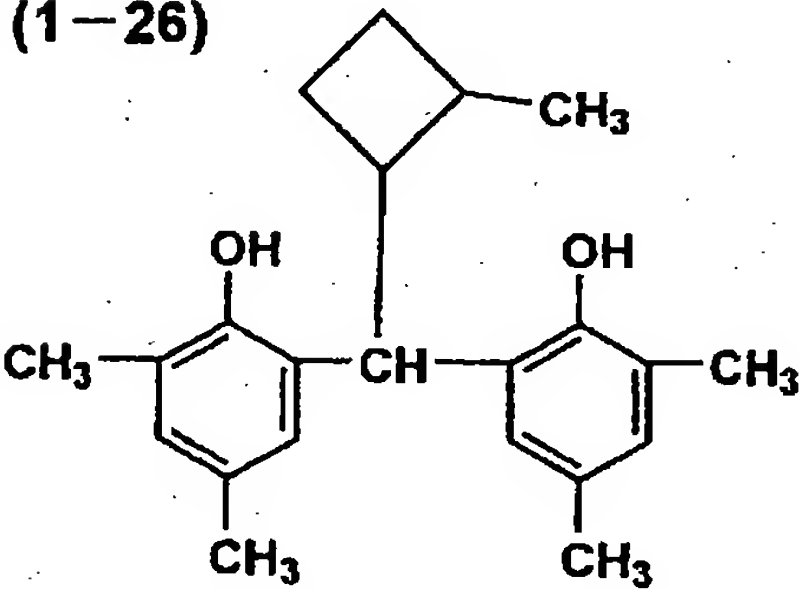
(1-24)



(1-25)



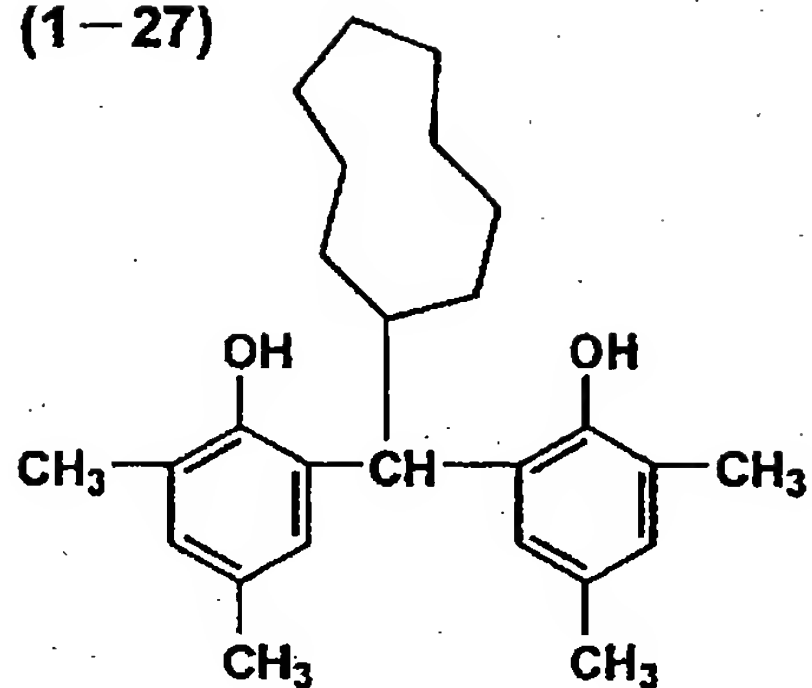
(1-26)



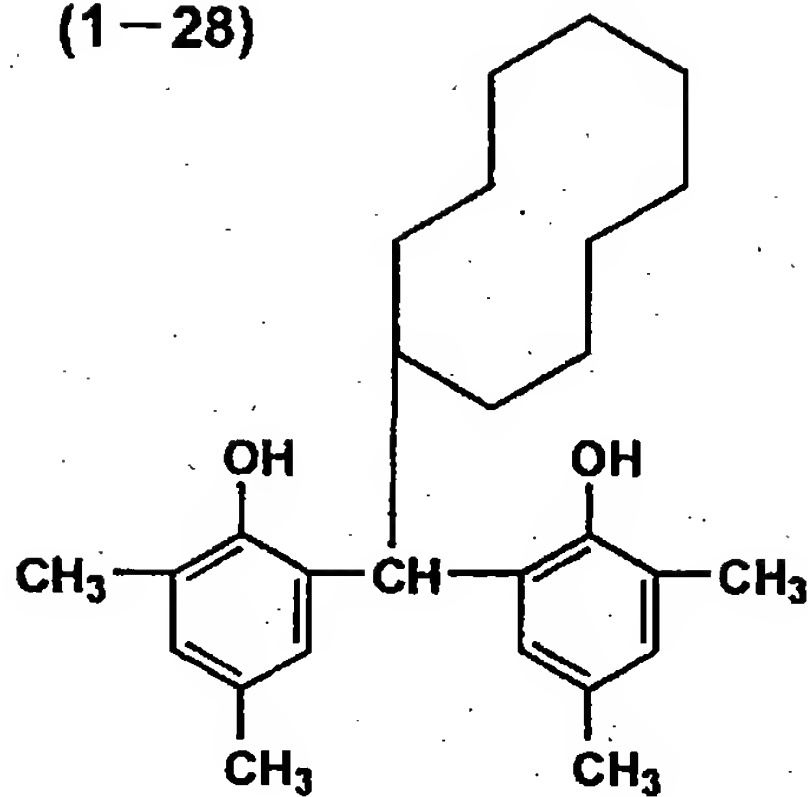
【0161】

【化 11】

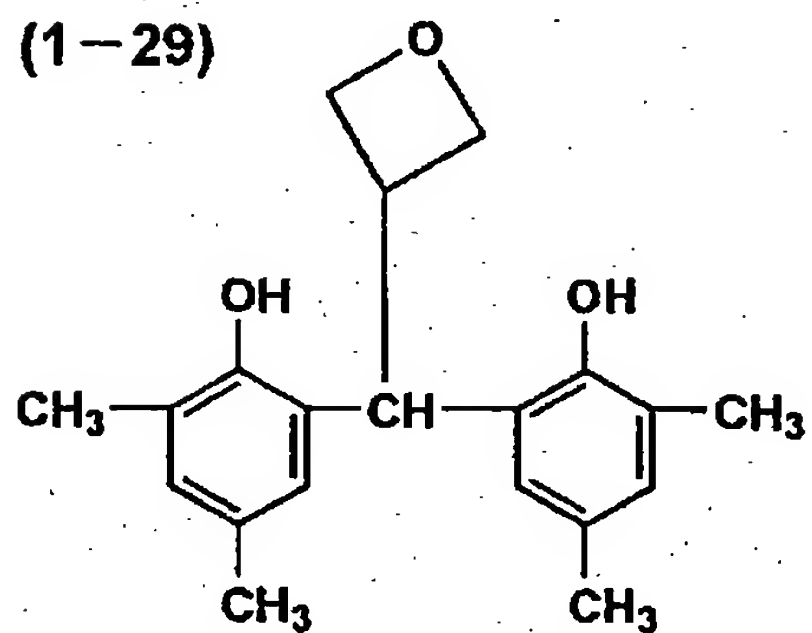
(1-27)



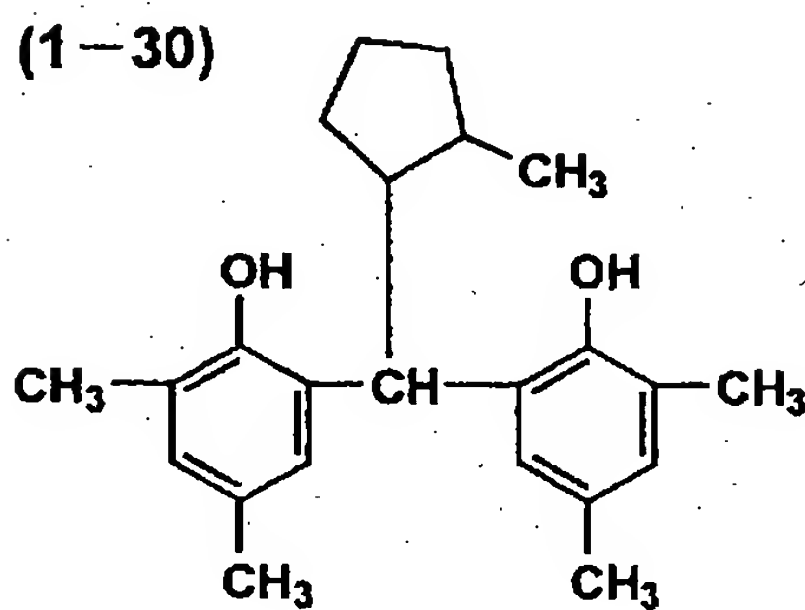
(1-28)



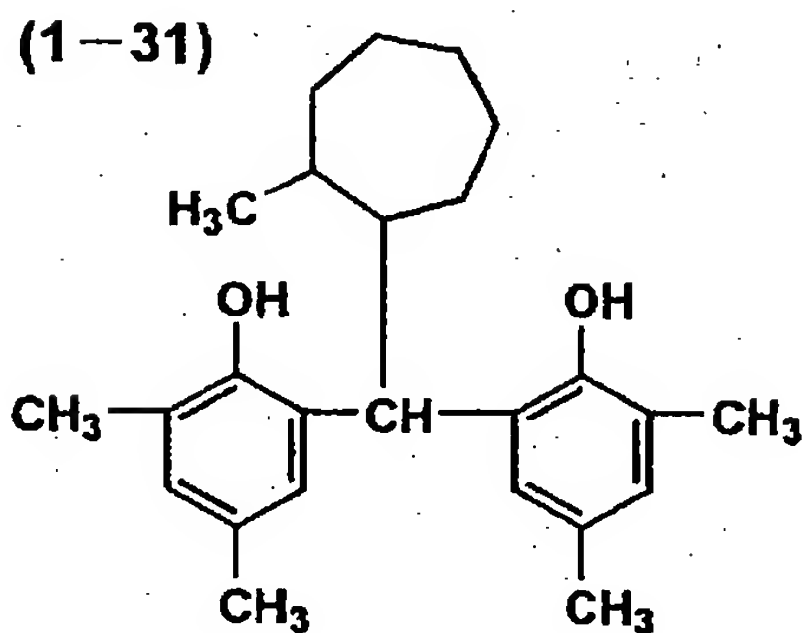
(1-29)



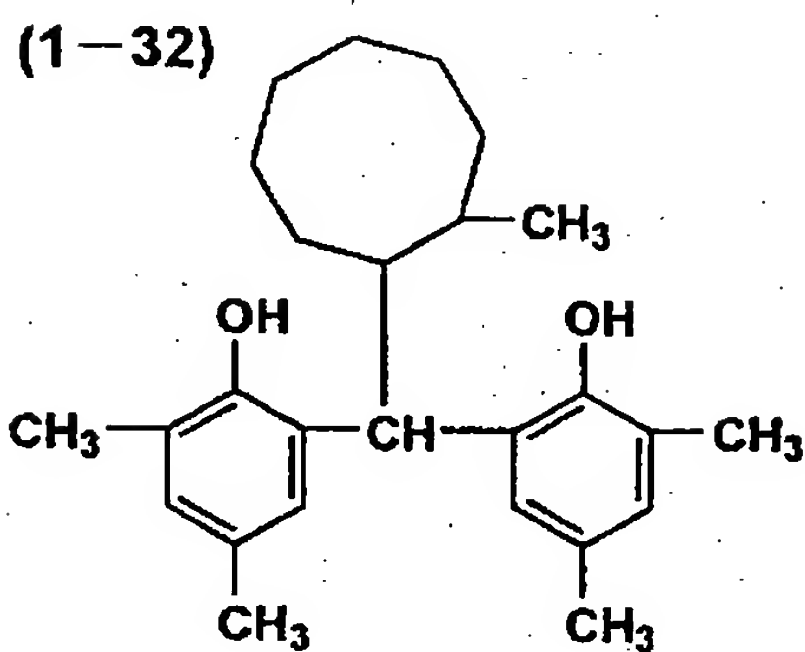
(1-30)



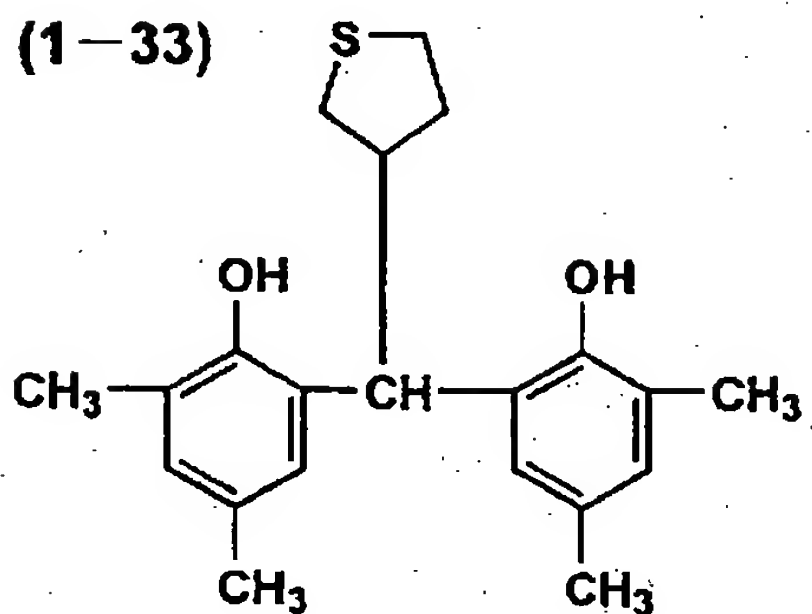
(1-31)



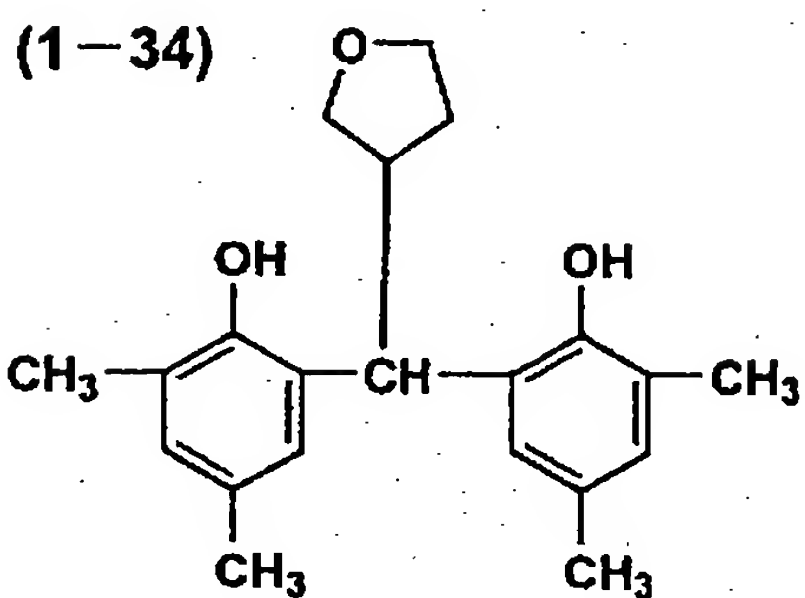
(1-32)



(1-33)

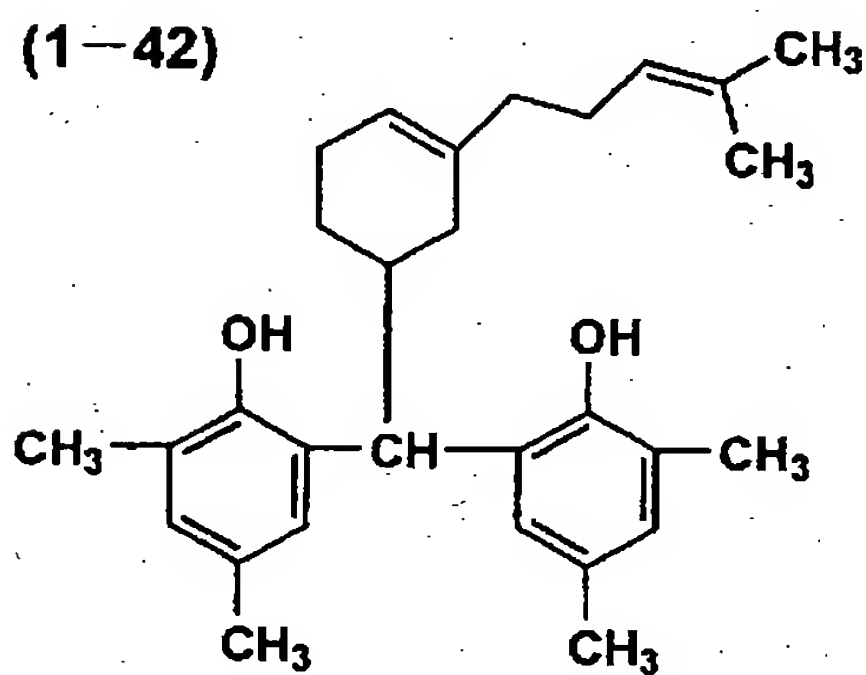
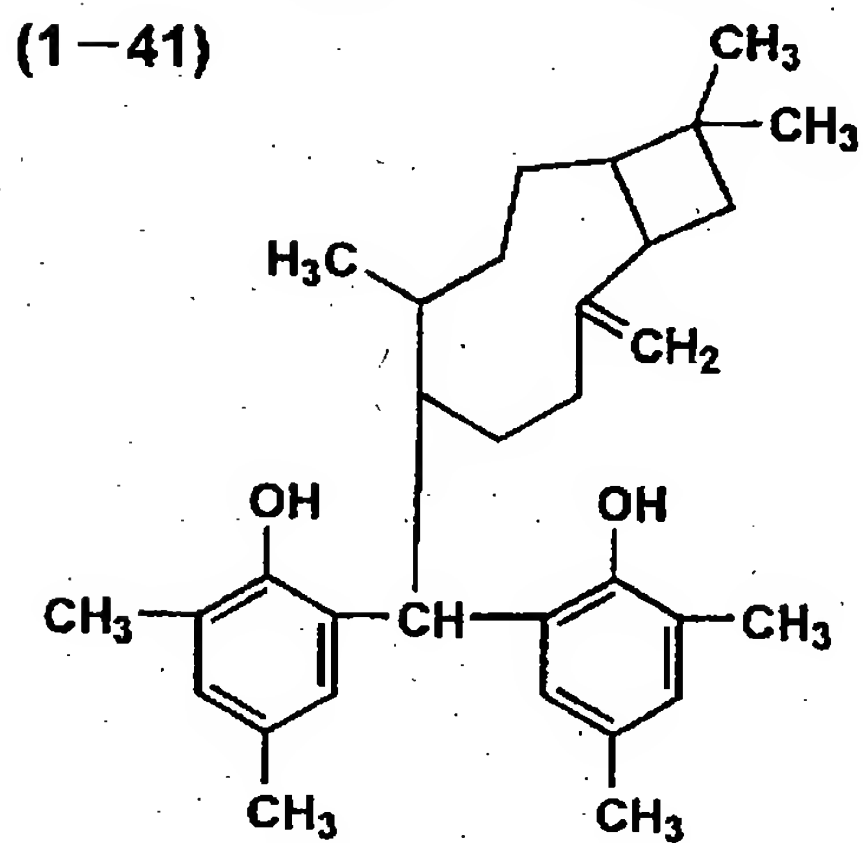
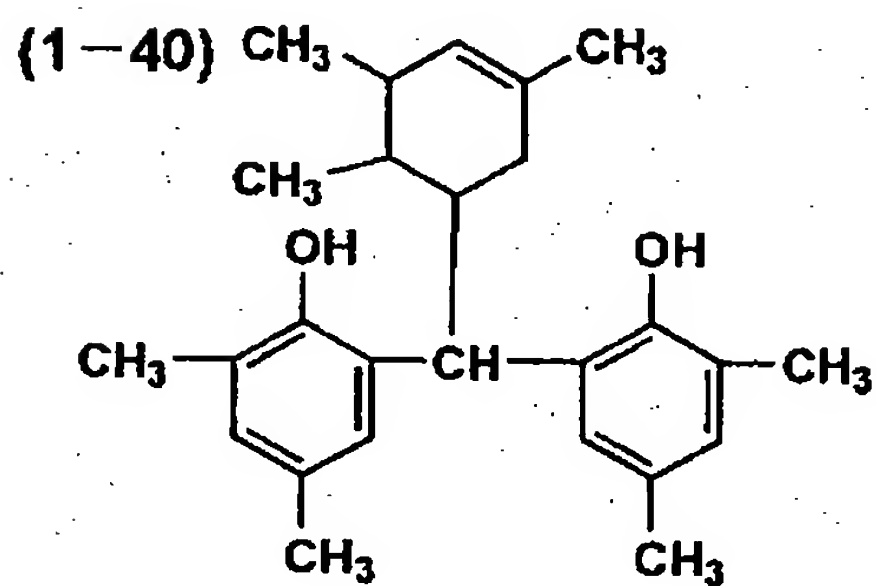
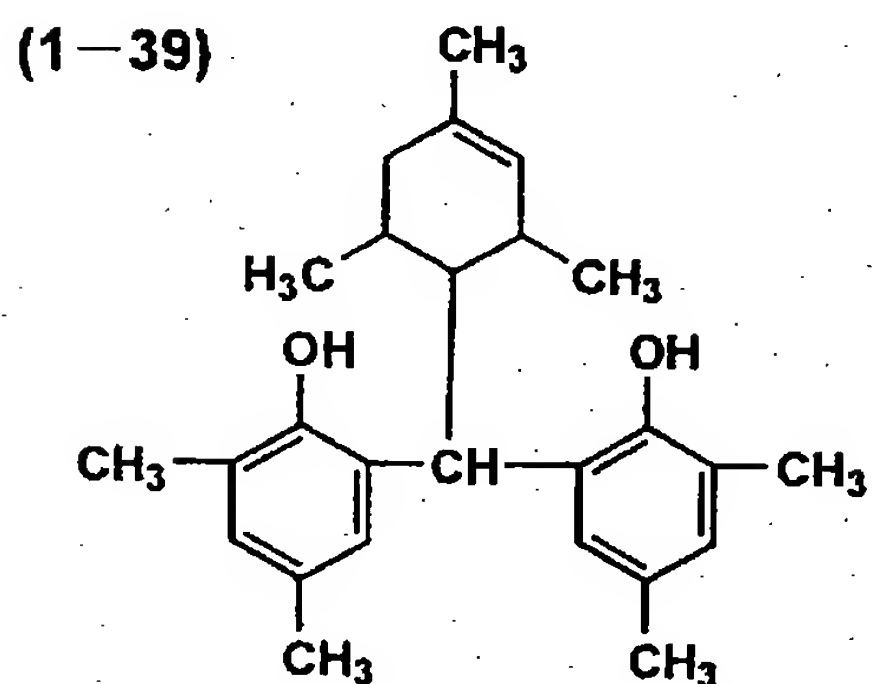
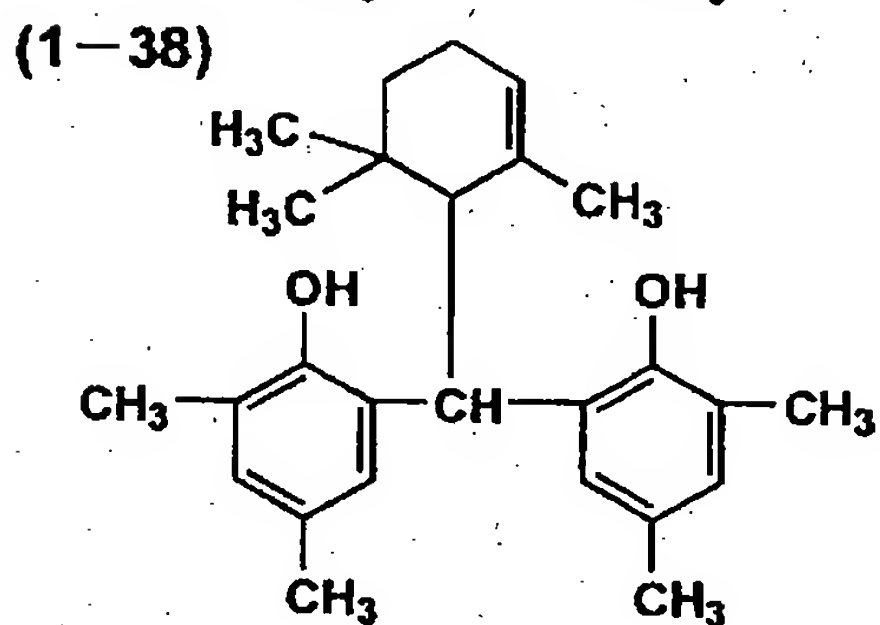
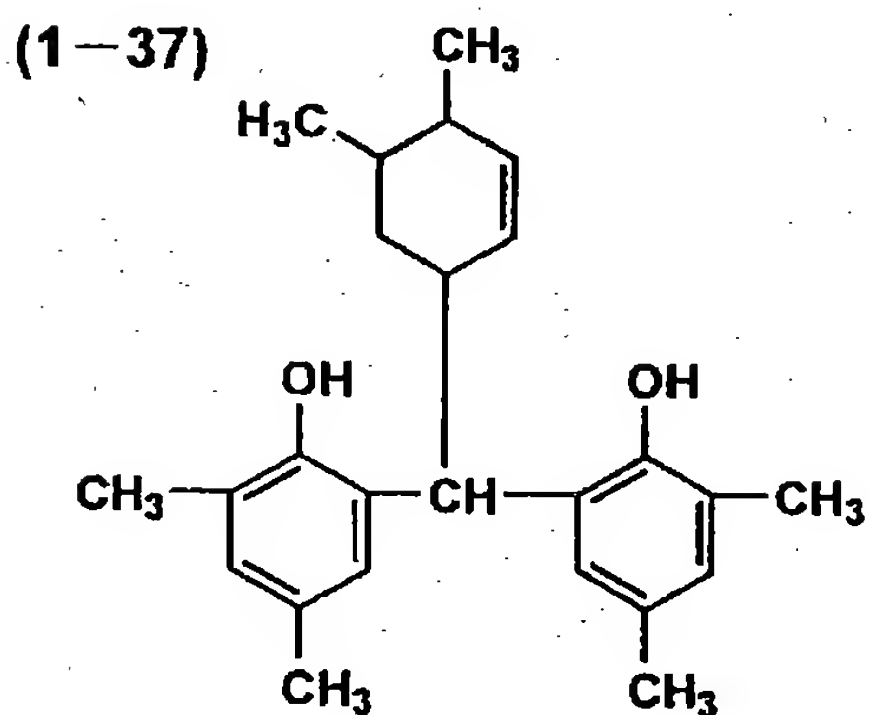
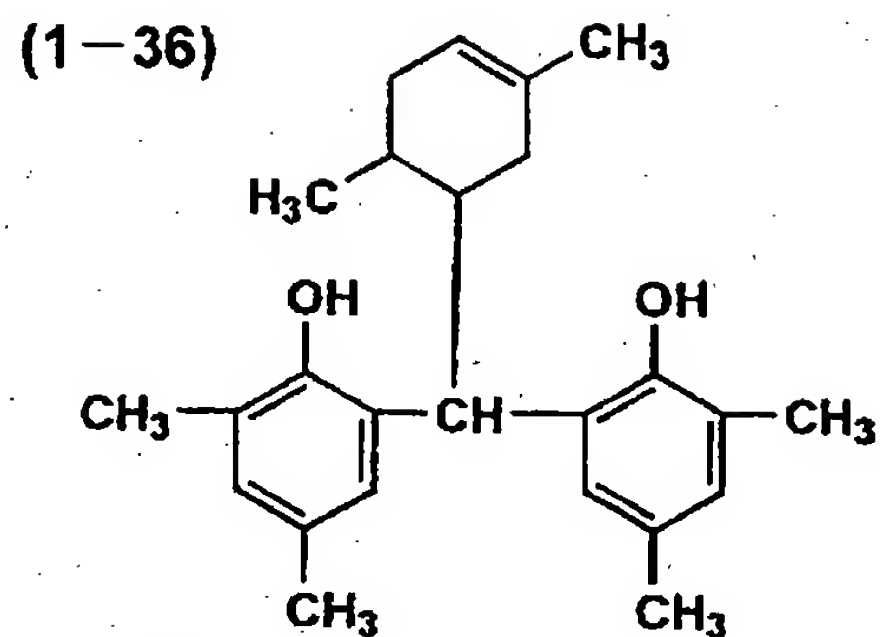
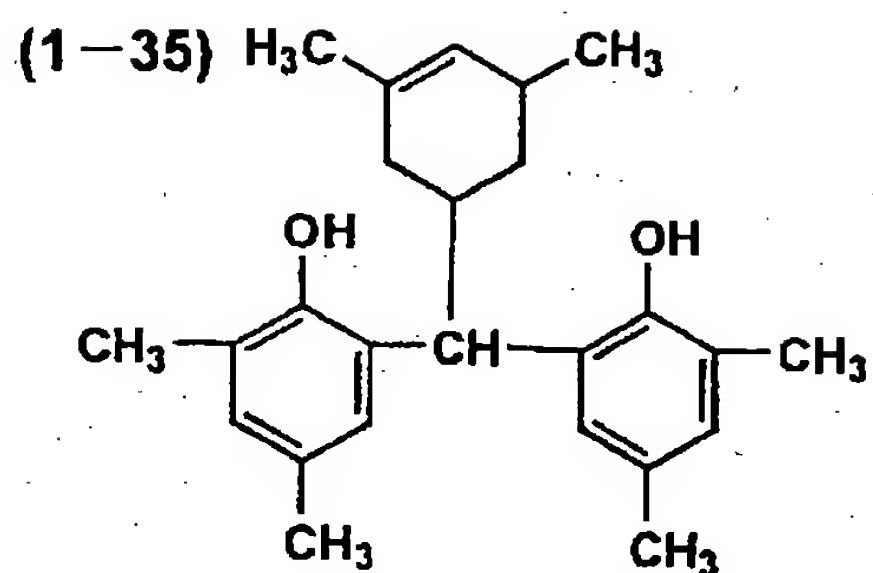


(1-34)



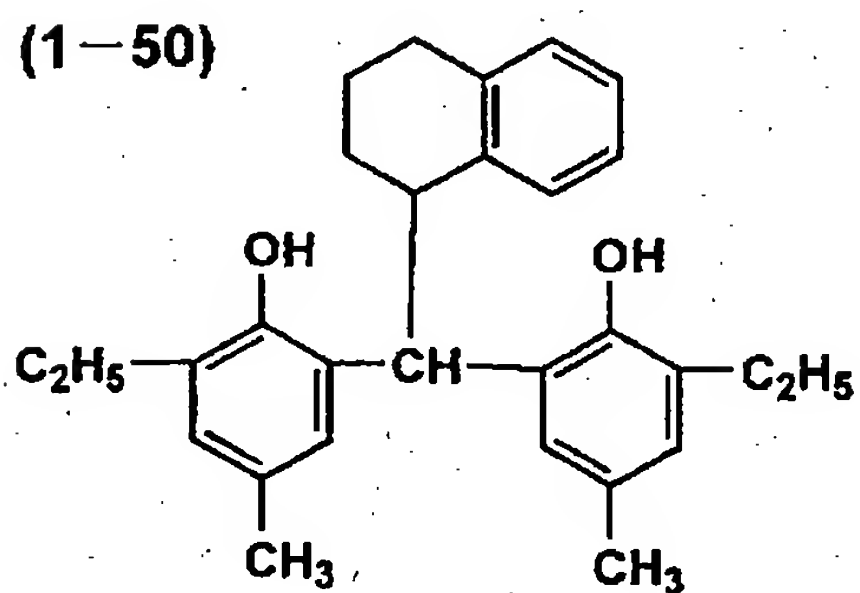
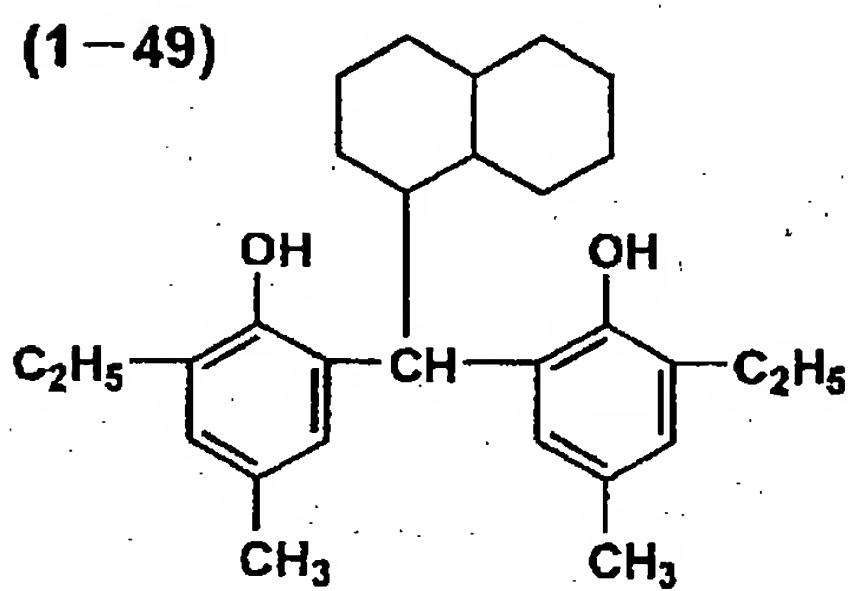
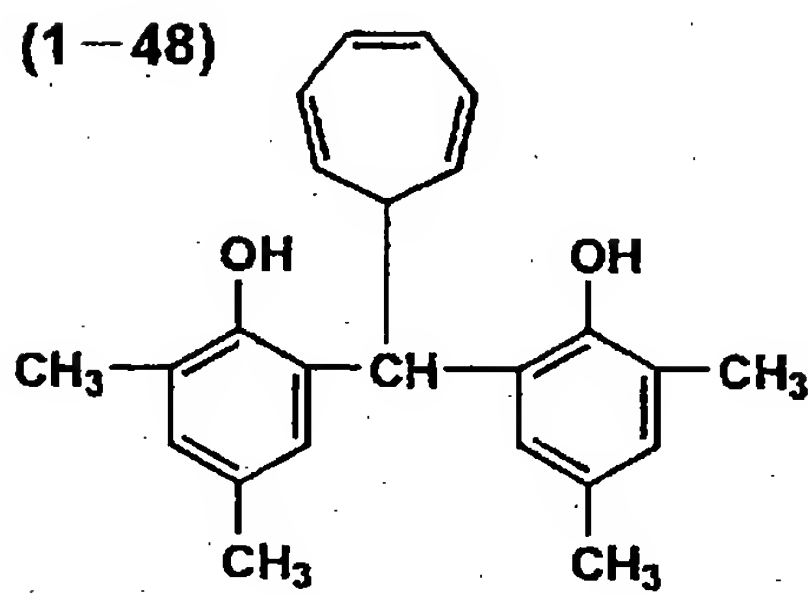
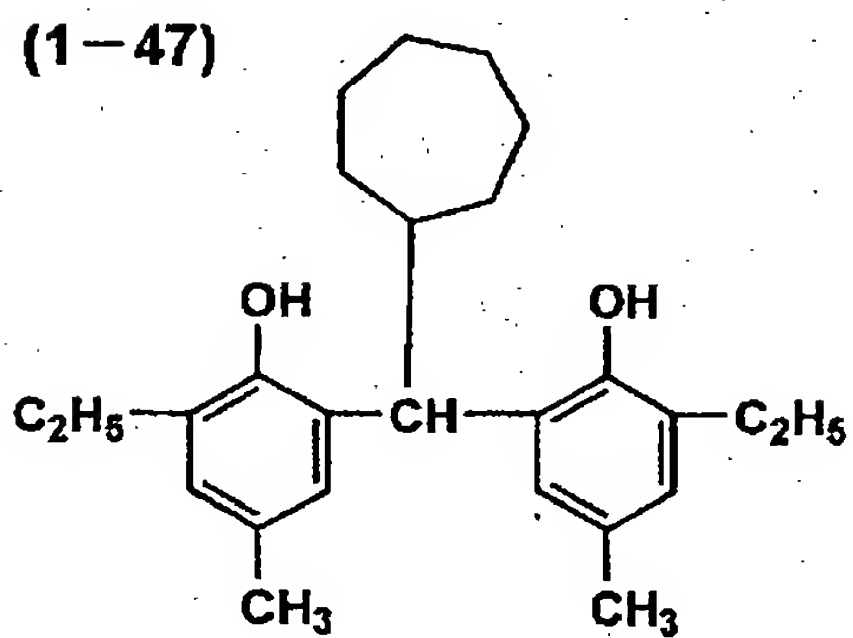
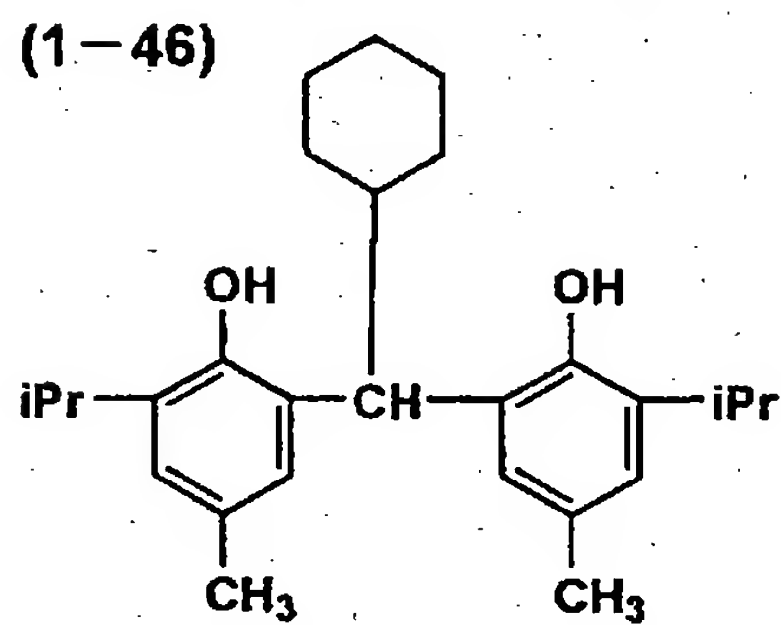
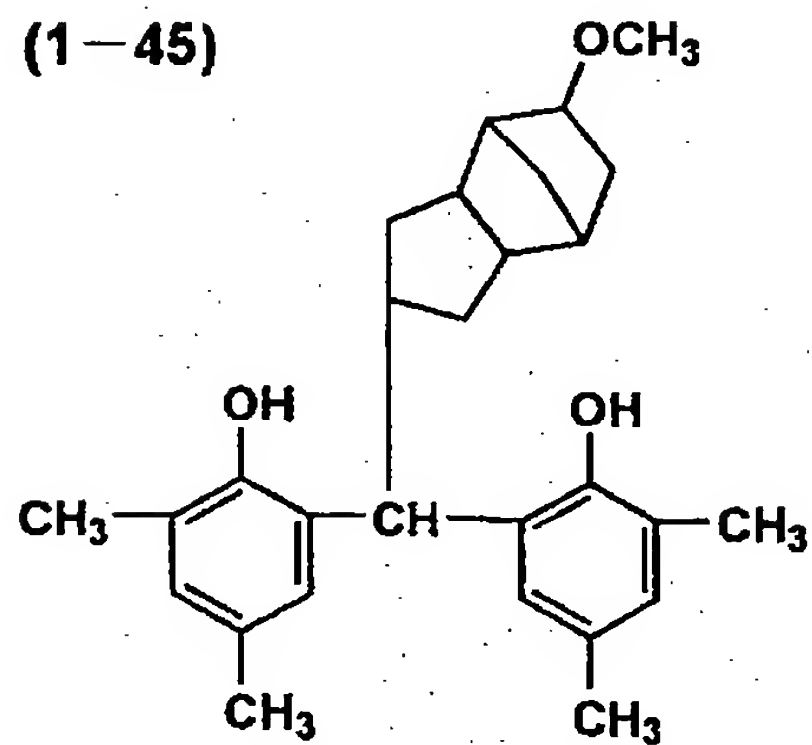
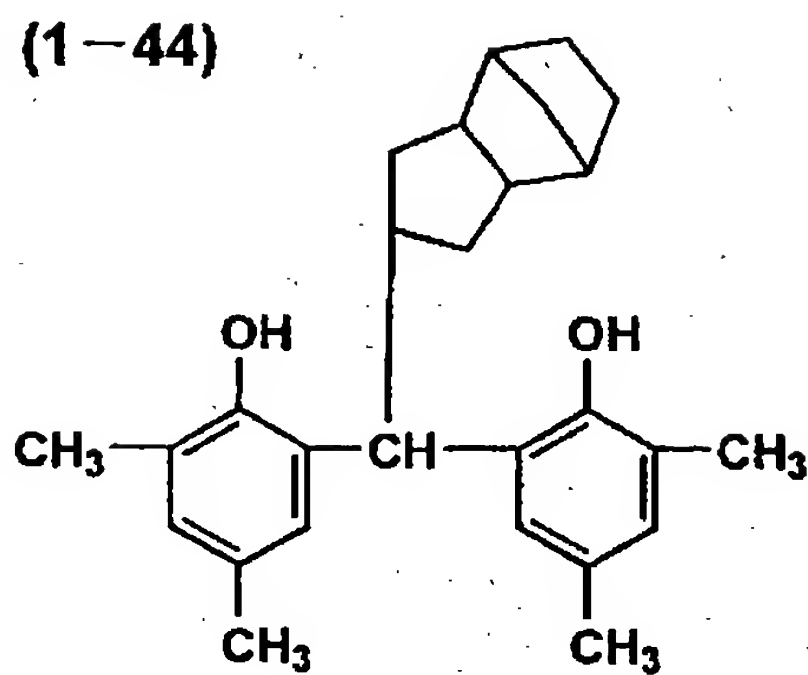
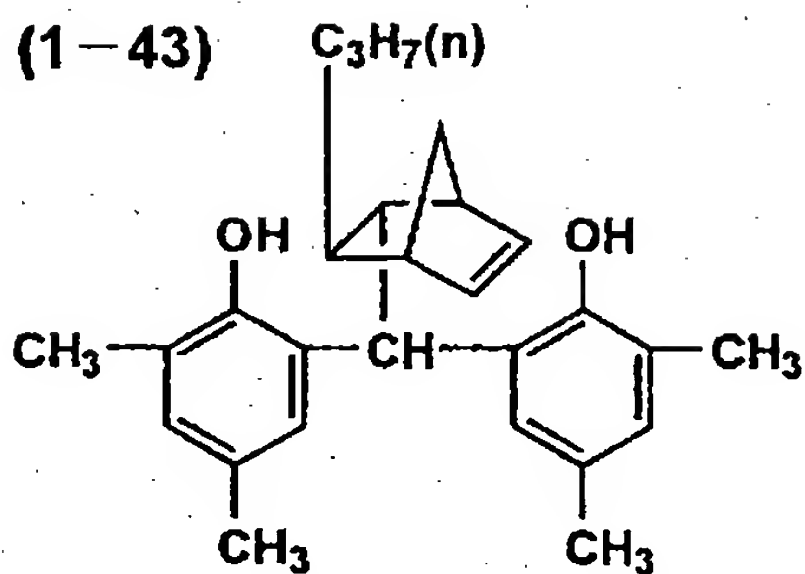
【0162】

【化12】



【0163】

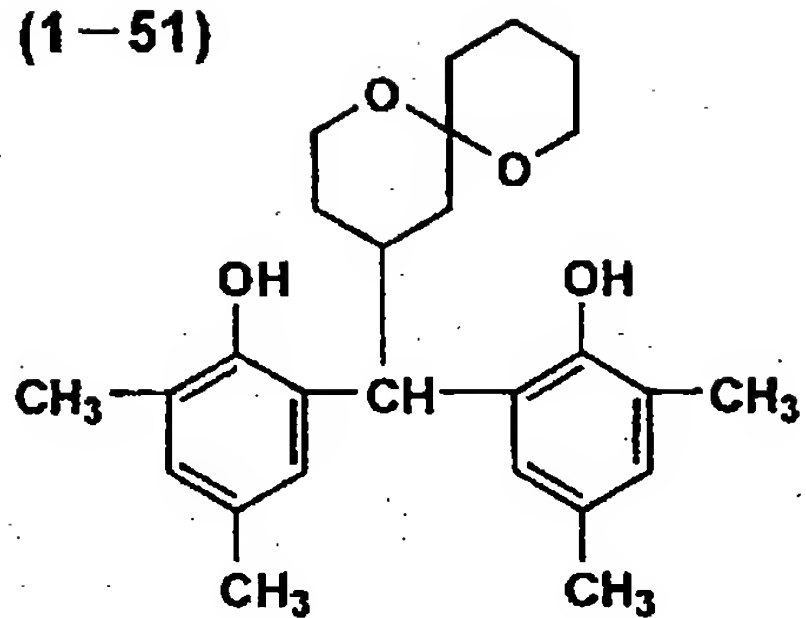
【化 13】



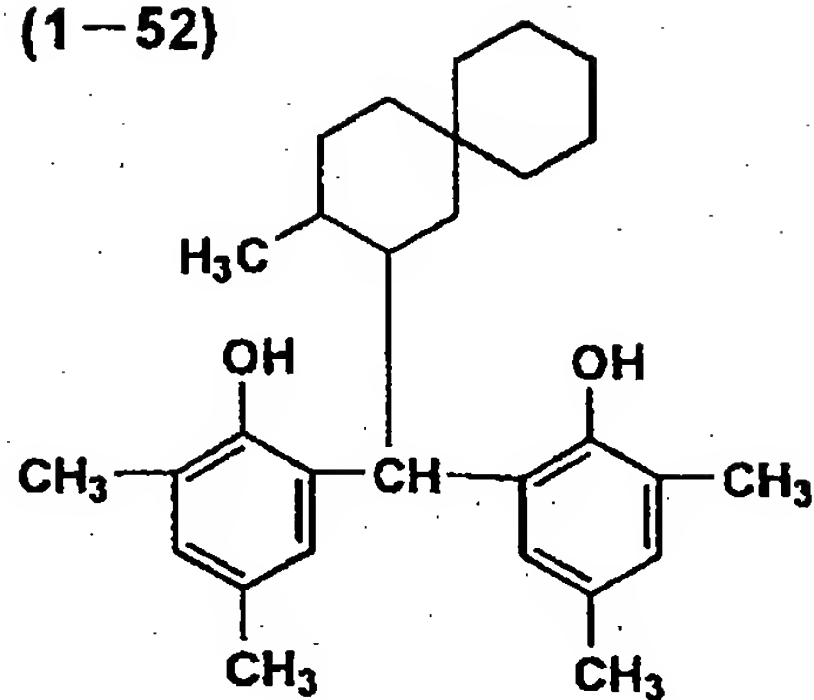
【0164】

【化 14】

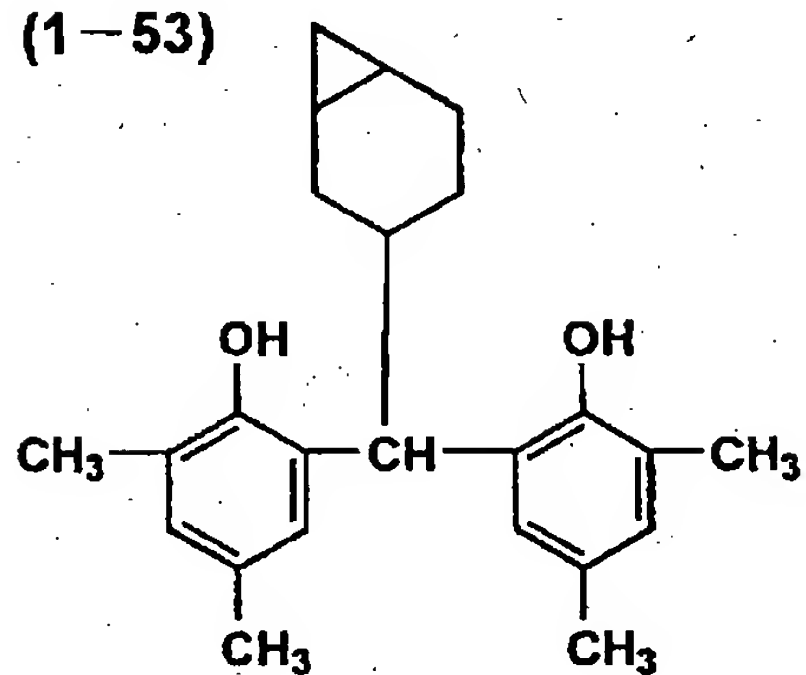
(1-51)



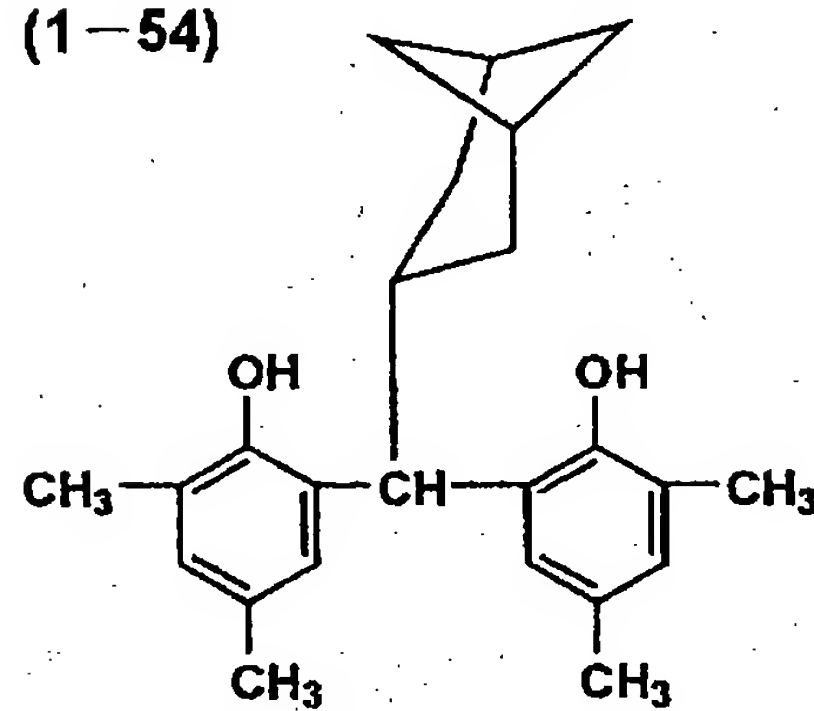
(1-52)



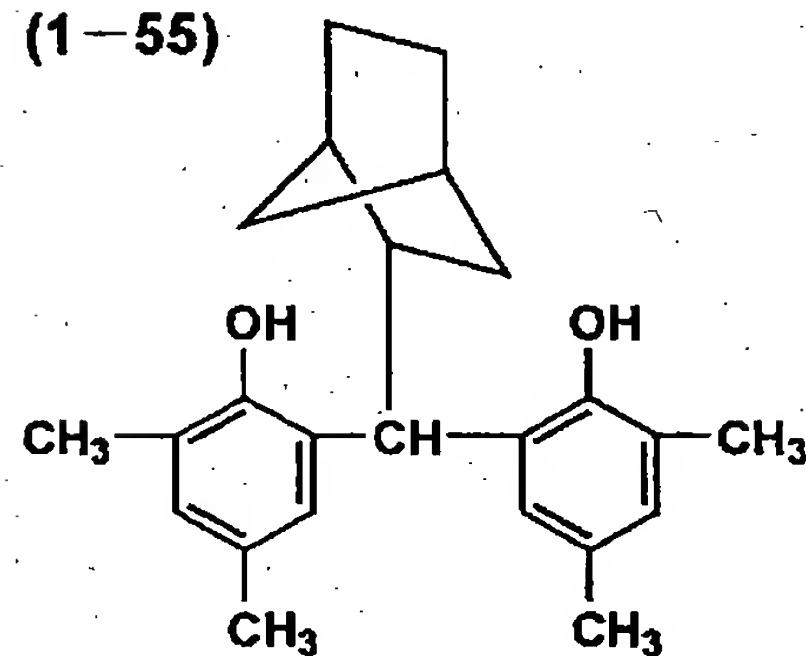
(1-53)



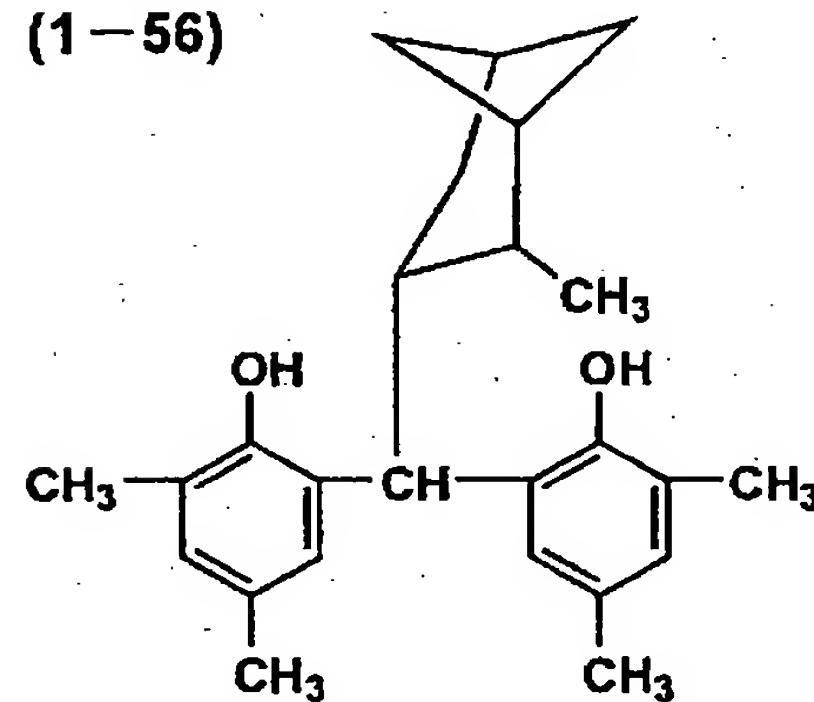
(1-54)



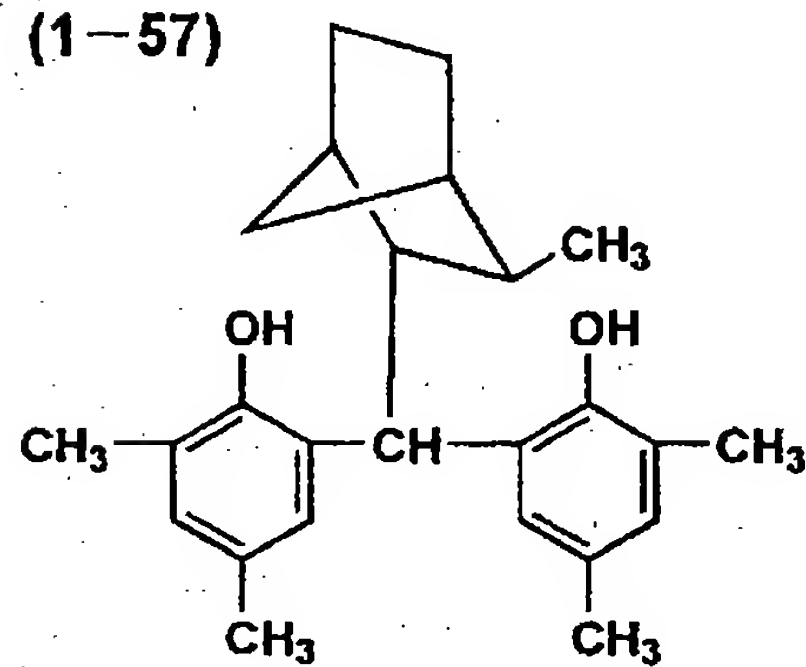
(1-55)



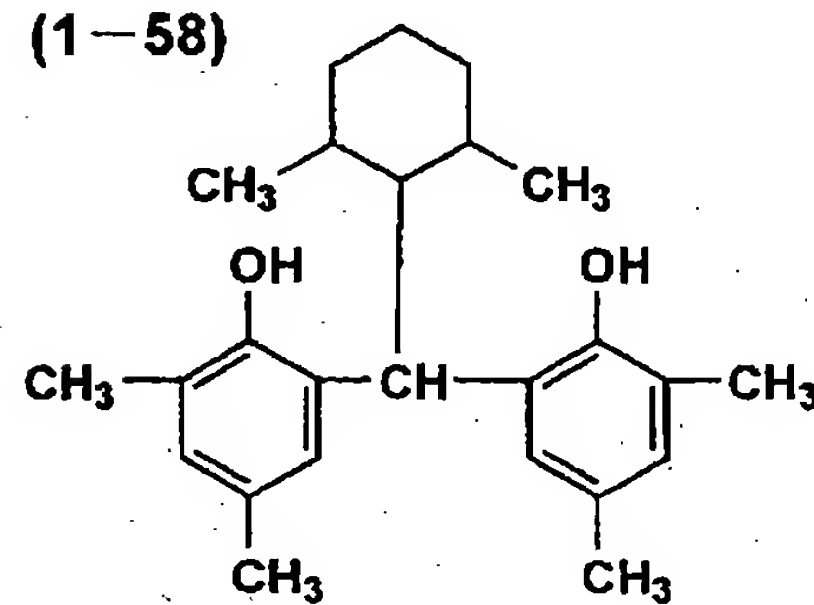
(1-56)



(1-57)



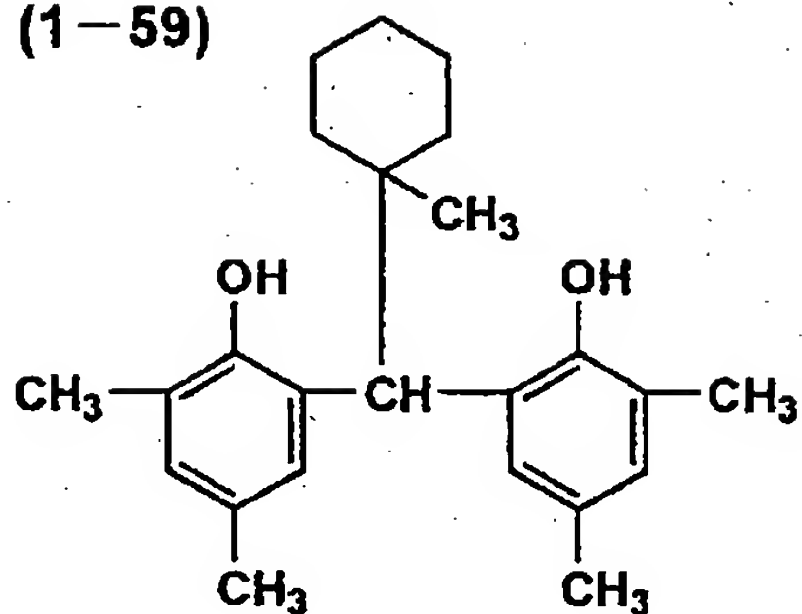
(1-58)



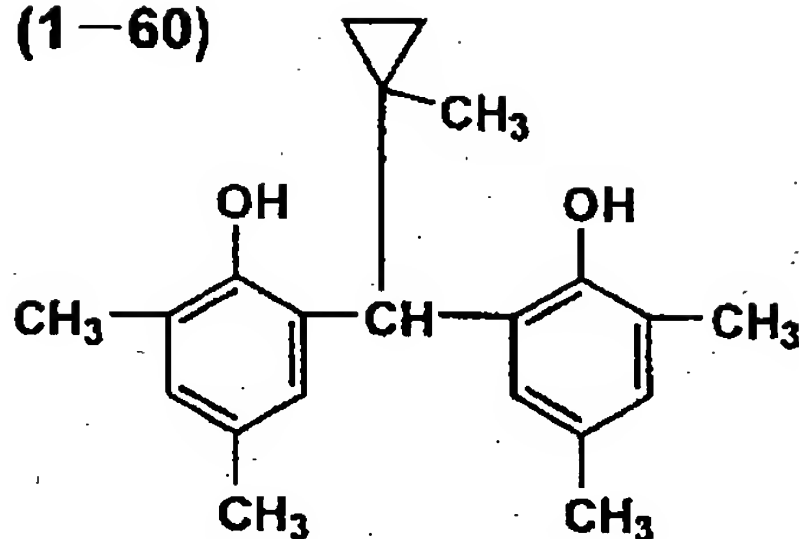
【0165】

【化 15】

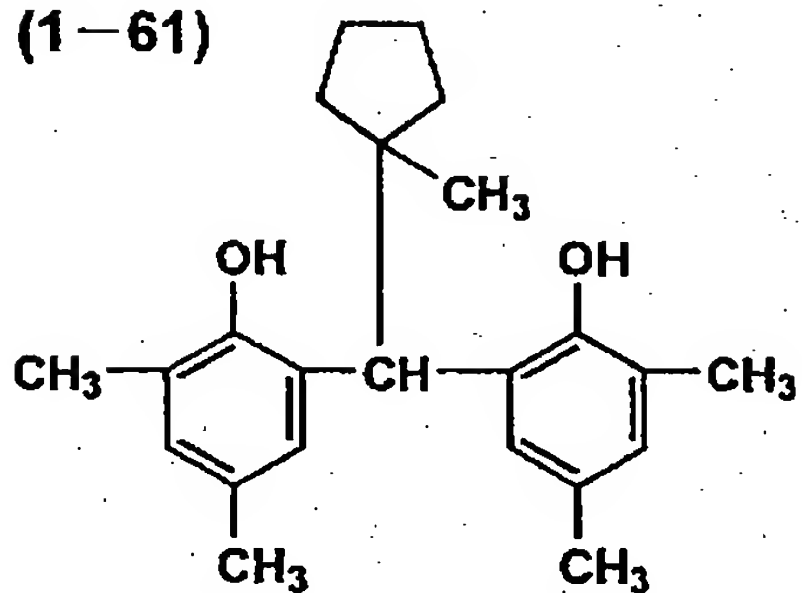
(1-59)



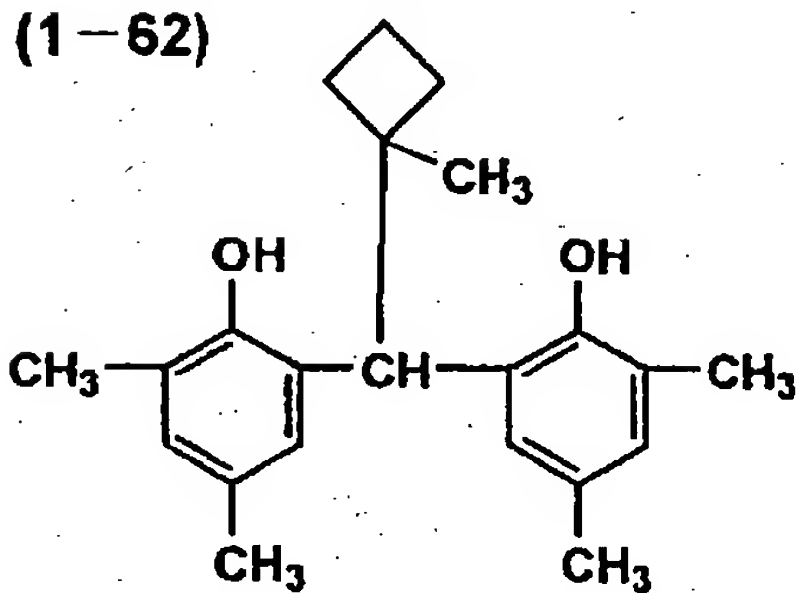
(1-60)



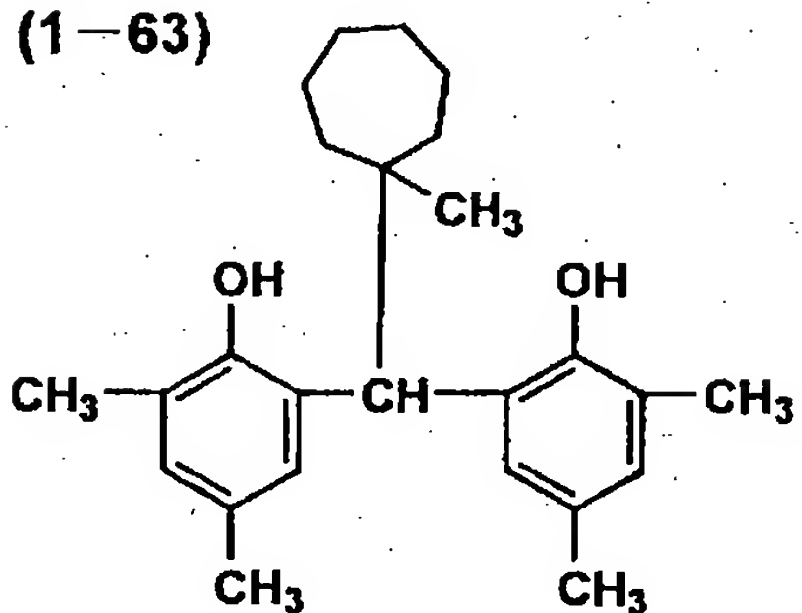
(1-61)



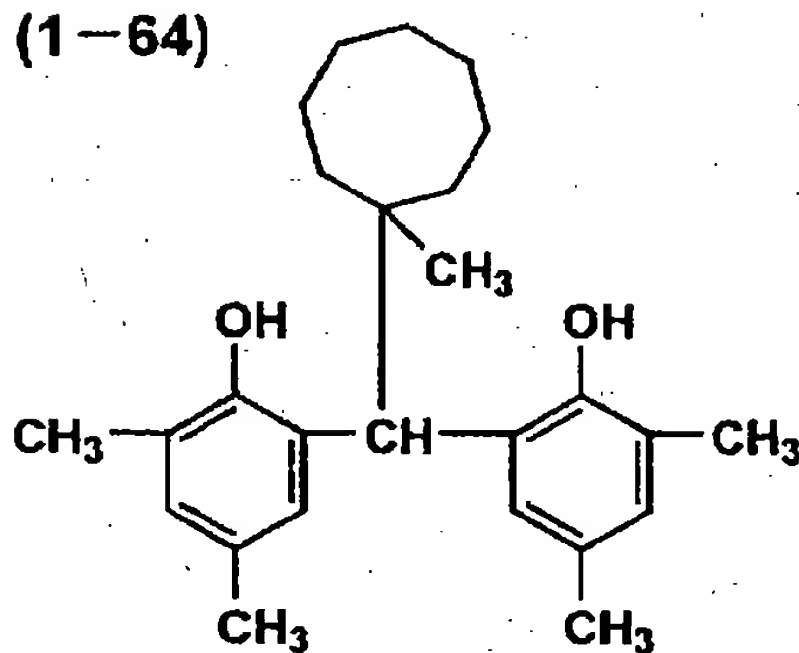
(1-62)



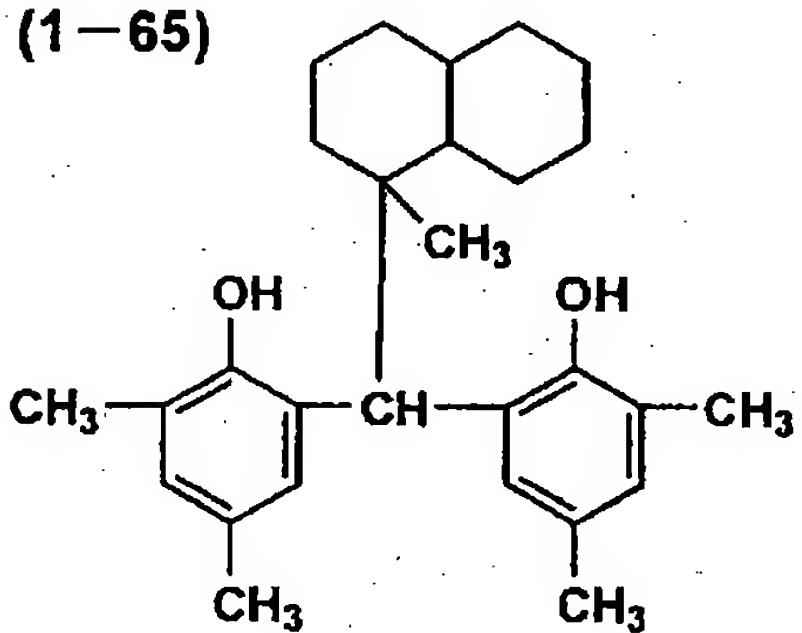
(1-63)



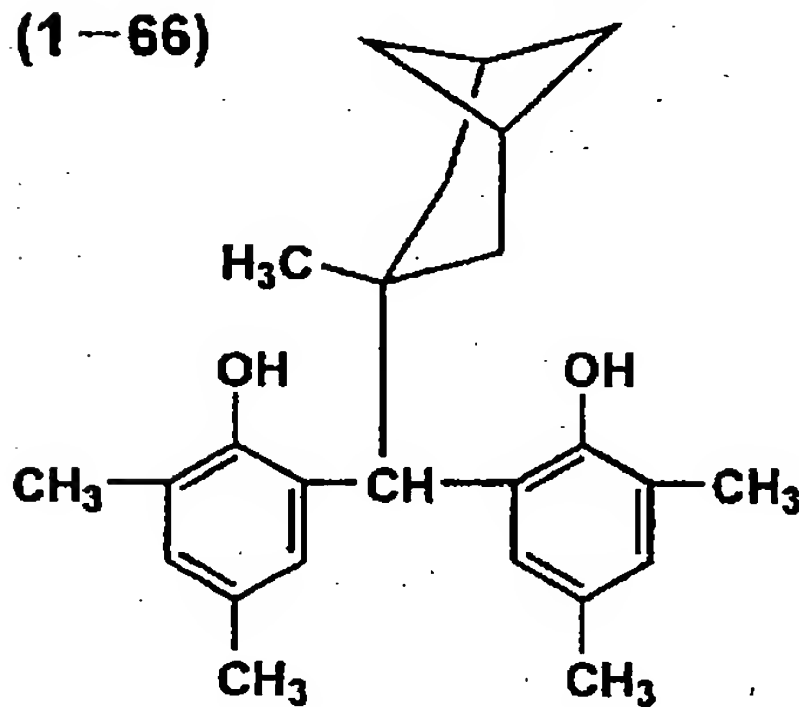
(1-64)



(1-65)



(1-66)



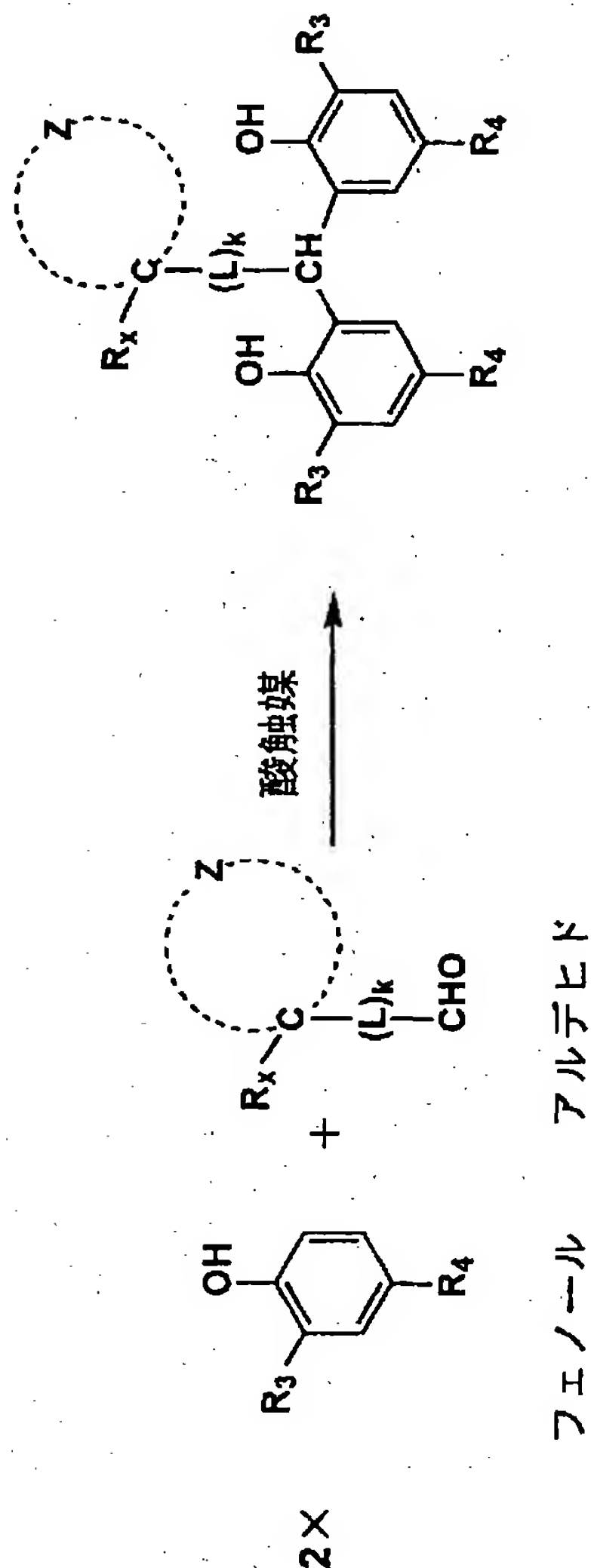
【0166】

本発明の一般式 (A-1)、(A-2) 及び (A-3) で表される化合物は従

来公知の方法により容易に合成することができる。好ましい合成スキームを一般式（A-1）に相当する場合を例にとり以下に図示する。

【0167】

【化16】



【0168】

即ち、好ましくは2当量のフェノール及び1当量のアルデヒドを無溶媒で、もしくは適当な有機溶媒で溶解または懸濁させ、触媒量の酸を加えて、好ましくは $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度下で0.5～60時間反応させることにより好収率で目的とする一般式（A-1）に相当する化合物を得ることができる。一般式（A-1）

2) 又は (A-3) で表される化合物についても同様である。

【0169】

有機溶媒として好ましくは、炭化水素系有機溶媒であり、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム等が挙げられる。好ましくはトルエンである。更に収率の点からは無溶媒で反応させることが最も好ましい。酸触媒としてあらゆる無機酸、有機酸を使用することができるが、濃塩酸、p-トルエンスルホン酸、及び磷酸が好ましく用いられる。触媒量としては対応するアルデヒドに対して0.001~1.5当量使用することが好ましい。反応温度として好ましくは室温付近(15~25℃)が好ましく、反応時間としては3~20時間が好ましい。

【0170】

本発明では米国特許第3,589,903号、同4,021,249号若しくは英国特許第1,486,148号及び特開昭51-51933号、同50-36110号、同50-116023号、同52-84727号若しくは特公昭51-35727号に記載されたポリフェノール化合物、例えば2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル等の米国特許第3,672,904号に記載されたビスナフトール類、更に、例えば4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等の米国特許第3,801,321号に記載されているようなスルホンアミドフェノール又はスルホンアミドナフトール類も銀イオン還元剤として用いることができる。

【0171】

その他、米国特許第3,589,903号、同4,021,249号若しくは英国特許第1,486,148号及び特開昭51-51933号、同50-36110号、同50-116023号、同52-84727号若しくは特公昭51-35727号に記載されたポリフェノール化合物、例えば2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル等の米国特許第3,672,904号に記載されたビスナ

フトール類、更に、例えば4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等の米国特許第3, 801, 321号に記載されているようなスルホンアミドフェノール又はスルホンアミドナフトール類も挙げる事ができる。

【0172】

前記一般式(A-1)、(A-2)、(A-3)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当り 1×10^{-2} ~10モル、特に好ましくは 1×10^{-2} ~1.5モルである。

【0173】

本発明の熱現像感光材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩1モル当たり0.05~10モル好ましくは0.1~3モルが適当である。又この量の範囲内において、上述した還元剤は2種以上併用されてもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

【0174】

一般式(A-4)の化合物について詳細に説明する。一般式(A-4)において、 R_{41} は置換または無置換のアルキル基を表す。一般式(A-4)において、 R_{42} が水素原子以外の置換基である場合には R_{41} はアルキル基を表す。アルキル基としては炭素数1~30のアルキル基が好ましく、アルキル基は無置換でも置換基を有していてもよい。アルキル基としては具体的にはメチル、エチル、ブチル、オクチル、イソプロピル、tert-ブチル、tert-オクチル、tert-アミル、sec-ブチル、シクロヘキシル、1-メチル-シクロヘキシル基などが好ましく、イソプロピル基よりも立体的に大きな基(例えば、イソプロピル基、イソノニル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロヘキシル基、アダマンチル基など)であることが好ましく、その中でも2級または3級のアルキル基が好まし

く、3級アルキル基である *tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*tert*-アミル基などが特に好ましい。R₄₁が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられる。

【0175】

R₄₂は水素原子、置換又は無置換のアルキル基または置換又は無置換のアシルアミノ基を表す。R₄₂が示すアルキル基は炭素数1～30のアルキル基が好ましく、R₄₂が示すアシルアミノ基は炭素数1～30のアシルアミノ基が好ましい。アルキル基の説明はR₄₁と同様である。アシルアミノ基は無置換であっても置換基を有していてもよく、具体的には、アセチルアミノ基、アルコキシアセチルアミノ基、アリールオキシアセチルアミノ基などが挙げられる。R₄₂として好ましくは水素原子または無置換の炭素数1～24のアルキル基であり、具体的にはメチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。R₄₁、R₄₂は2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはない。

【0176】

R₄₃は水素原子または置換または無置換のアルキル基を表す。R₄₃が示すアルキル基は炭素数1～30のアルキル基が好ましく、アルキル基の説明はR₄₁と同様である。R₄₃として好ましくは、水素原子または無置換の炭素数1～24のアルキル基で、具体的にはメチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。また、R₄₂、R₄₃はいずれか一方は水素原子であることが好ましい。

【0177】

R₄₄はベンゼン環に置換可能な基を表し、たとえば一般式(A-1)のR₂で説明したのと同様な基である。R₄₄として好ましいのは置換または無置換の炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のオキシカルボニル基であり、炭素数1～24のアルキル基がより好ましい。アルキル基の置換基としてはアリール基、アミノ基、アルコキシ基、オキシカルボニル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、イミド基、ウレイド基などがあげられ、アリール基、アミノ基、オキシカ

ルボニル基、アルコキシ基がより好ましい。これらのアルキル基の置換基はさらにこれらの置換基で置換されていてもよい。

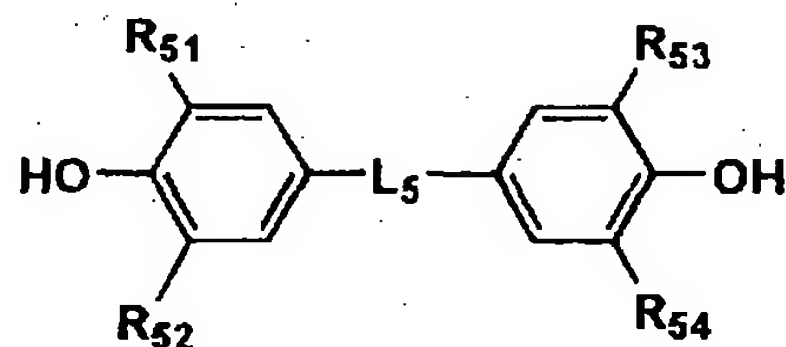
【 0 1 7 8 】

あるいは、 R_{44} は、一般式 (A-4) の化合物が以下に説明する一般式 (A-5) の化合物となるような置換基を示す。即ち、一般式 (A-4) の化合物の中でさらに好ましい構造は下記一般式 (A-5) で表される。

【 0 1 7 9 】

【 化 1 7 】

一般式(A-5)



【 0 1 8 0 】

R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} および R_{54} は各々独立に置換または無置換の炭素数1~20のアルキル基である。アルキル基上の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} および R_{54} においては、イソプロピル基よりも立体的に大きな基（例えば、イソプロピル基、イソノニル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロヘキシル基、アダマンチル基など）が少なくとも一つ存在することが好ましく、さらに好ましくは2つ以上存在する。イソプロピル基よりも立体的に大きな基としては3級アルキル基であるtert-ブチル、tert-オクチル、tert-アミル基などが特に好ましい。一般式 (A-5) における L_5 は、一

般式 (A-1) の L について説明したものと同様である。

【 0 1 8 1 】

一般式 (A-4) ~ (A-5) で表される化合物としては例えば特開 2 0 0 2 - 1 6 9 2 4 9 の「0 0 3 2」~「0 0 3 8」記載の化合物 (II-1) ~ (II-40)、EP 1 2 1 1 0 9 3 の「0 0 2 6」記載の化合物 (ITS-1) ~ (ITS-12) をあげることができる。

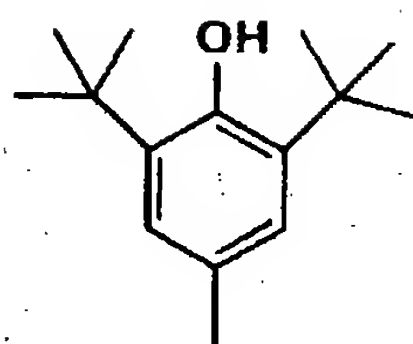
【 0 1 8 2 】

以下に本発明で用いることができる一般式 (A-4) 又は一般式 (A-5) の化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

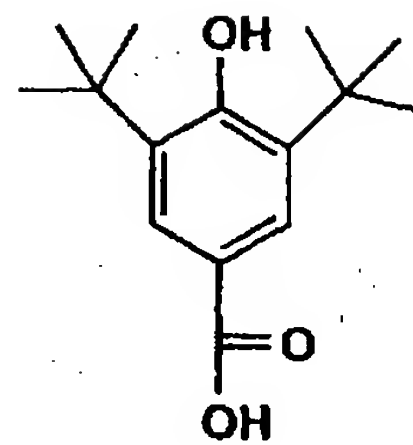
【 0 1 8 3 】

【化 18】

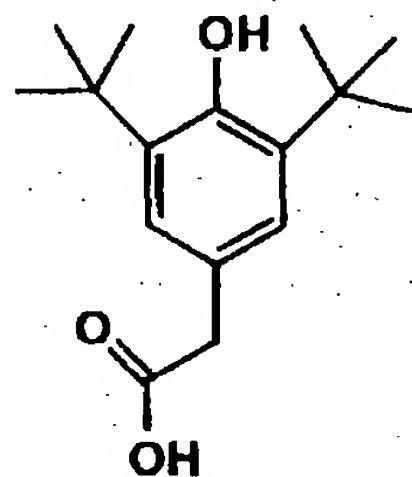
(2-1)



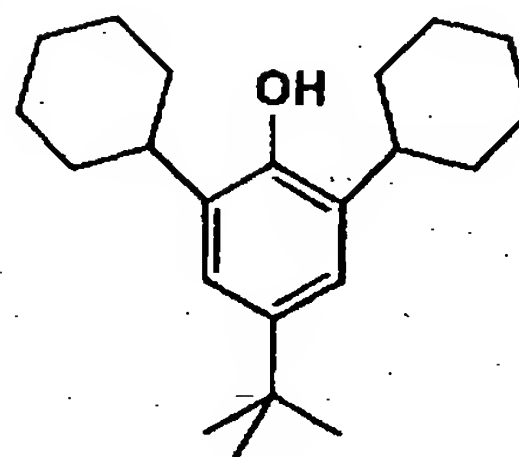
(2-2)



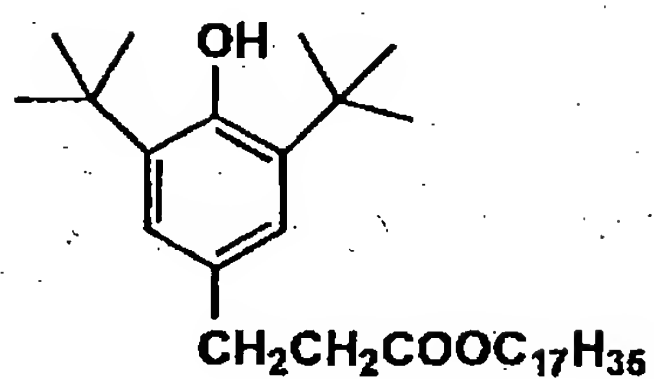
(2-3)



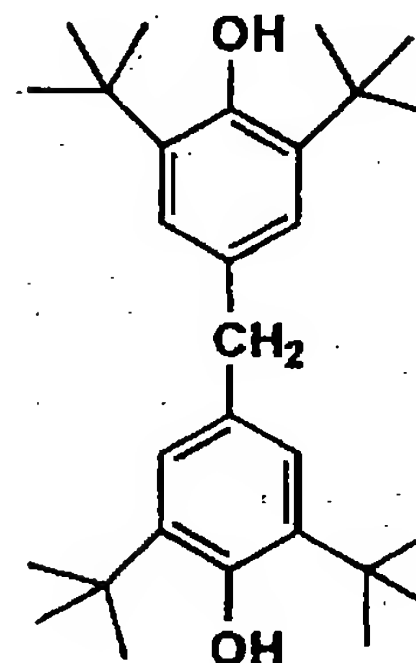
(2-4)



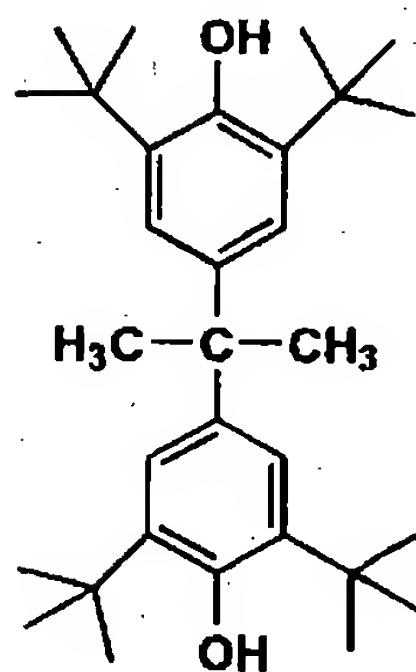
(2-5)



(2-6)



(2-7)



【0184】

一般式 (A-4) 又は一般式 (A-5) で表される化合物の添加方法としては、一般式 (A-1) で表される化合物の添加方法と同様の方法で添加することが

でき、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、任意の方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

【0185】

一般式(A-4)の化合物(ヒンダードフェノール化合物)(一般式(A-5)の化合物も含まれる)の一般式(A-1)～(A-3)で表される化合物(○位連結のポリフェノール)の総量に対する添加量比(モル比)は、{一般式(A-4)～(A-5)の化合物} / {一般式(A-1)～(A-3)の化合物}(モル比) = 0.001～0.2の範囲であり、好ましくは0.005～0.1の範囲であり、さらに好ましくは0.008～0.05の範囲である。

【0186】

一般式(A-1)～(A-5)の化合物は、有機銀塩を含有する画像形成層に含有させることが好ましいが、一方を画像形成層に他方をその隣接する非画像形成層に含有させてもよく、両者を非画像形成層に含有させてもよい。また、画像形成層が複数層で構成されている場合にそれぞれ別層に含有させてもよい。本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222明細書に記載の式(A)で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

【0187】

本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えばゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルピロリドン、カゼイン、デンプン、又、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル等のエチレン性不飽和モノマーを構成単位として含む重合体または共重合体よりなる化合物、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリ

エステル樹脂等が挙げられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。これらの代表例としてはポリ塩化ビニル、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリビニルアセタール類（例えば、ポリビニルホルマール及びポリビニルブチラール）、ポリエステル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリエポキシド類、ポリカーボネート類、ポリビニルアセテート、セルロースエステル類、ポリアミド類等が挙げられる。親水性でも非親水性でもよい。

【0188】

これらのうち本発明に係る熱現像感光材料の感光性層に好ましいバインダーはポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダーはポリビニルブチラールである。詳しくは後述する。又、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが好ましい。なお、必要に応じて、上記のバインダーは2種以上を組み合わせて用いる。バインダーには $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、（Mは水素原子、またはアルカリ金属塩基を表す）、 $-\text{N}(\text{R})_2$ 、 $-\text{N}^+(\text{R})_3$ （Rは炭化水素基を表す）、エポキシ基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{CN}$ などから選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましく、特に $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、が好ましい。このような極性基の量は、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gである。

【0189】

このようなバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。効果的な範囲は当業者が容易に決定しうる。例えば、画像形成層において少なくとも有機銀塩を保持する場合の指標としては、バインダーと有機銀塩との割合は15:1～1:2が好ましく、特に8:1～1:1の範囲が好ましい。即ち、画像形成層のバインダー量が $1.5 \sim 6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。更に好ましくは $1.7 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。 1.5 g/m^2 未満では未露光部の濃

度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0190】

本発明で用いるバインダーのガラス転移温度 T_g は、 70°C 以上、 105°C 以下であることが好ましい。 T_g は、示差走査熱量計で測定して求めることができ、ベースラインと吸熱ピークの傾きとの交点をガラス転移点とする。

【0191】

本発明において、ガラス転移温度 (T_g) は、ブランドラップらによる“重合体ハンドブック” III-139 頁～III-179 頁 (1966 年, ワイリーアンドサン社版) に記載の方法で求めたものである。

【0192】

バインダーが共重合体樹脂である場合の T_g は下記の式で求められる。

$$T_g (\text{共重合体}) (^\circ\text{C}) = v_1 T_{g1} + v_2 T_{g2} + \cdots + v_n T_{gn}$$

式中、 v_1, v_2, \cdots, v_n は共重合体中の単量体の質量分率を表し、 $T_{g1}, T_{g2}, \cdots, T_{gn}$ は共重合体中の各単量体から得られる単一重合体の $T_g (^\circ\text{C})$ を表す。

【0193】

上式に従って計算された T_g の精度は、 $\pm 5^\circ\text{C}$ である。

T_g が $70 \sim 105^\circ\text{C}$ のバインダーを用いると、画像形成において十分な最高濃度を得ることができ好ましい。

【0194】

本発明のバインダーとしては T_g が $70 \sim 105^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が $1,000 \sim 1,000,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 500,000$ 、重合度が約 $50 \sim 1,000$ 程度のものである。

【0195】

前述のエチレン性不飽和モノマーを構成単位として含む重合体または共重合体について更に詳しく述べると、重合体の構成単位となるエチレン性不飽和モノマーとしてはアクリル酸アルキルエステル類、アクリル酸アリールエステル類、メタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸アリールエステル類、シアノアクリル酸アルキルエステル類、シアノアクリル酸アリールエステル類などを挙げる

ことができ、それらのアルキル基、アリール基は置換されていてもされていなくてもよく、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、クロロベンジル、オクチル、ステアシル、スルホプロピル、*N*-エチルフェニルアミノエチル、2-(3-フェニルプロピルオキシ)エチル、ジメチルアミノフェノキシエチル、フルフリル、テトラヒドロフルフリル、フェニル、クレジル、ナフチル、2-ヒドロキシエチル、4-ヒドロキシブチル、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メトキシエチル、3-メトキシブチル、2-アセトキシエチル、2-アセトアセトキシエチル、2-エトキシエチル、2-*iso*-プロポキシエチル、2-ブトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル、2-ジフェニルホスホリルエチル、 ω -メトキシポリエチレングリコール（付加モル数 $n=6$ ）、アリル、ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩などを挙げるができる。

【0196】

その他、下記のモノマー等が使用できる。ビニルエステル類（例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなど）；*N*-置換アクリルアミド類、*N*-置換メタクリルアミド類およびアクリルアミド、メタクリルアミド（*N*-置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシル、ベンジル、ヒドロキシメチル、メトキシエチル、ジメチルアミノエチル、フェニル、ジメチル、ジエチル、 β -シアノエチル、*N*-(2-アセトアセトキシエチル)、ジアセトンルなどの各基を有するものなど）；オレフィン類（例えば、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等）；スチレン類：例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキ

シスチレン、アセトキシシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなど）；ビニルエーテル類（例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなど）；N-置換マレイミド類（N-置換基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシル、ベンジル、n-ドデシル、フェニル、2-メチルフェニル、2,6-ジエチルフェニル、2-クロルフェニルなどの各基を有するものなど）；その他として、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、メチレンマロンニトリル、塩化ビニリデンなどを挙げるができる。

【0197】

これらのうち、特に好ましい例としては、メタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸アリアルエステル類、スチレン類等が挙げられる。このような高分子化合物のなかでも、アセタール基を持つ高分子化合物を用いることが好ましい。アセタール基をもつ高分子化合物でも、アセトアセタール構造をもつポリビニルアセタールであることがより好ましく、例えば、米国特許第2,358,836号、同第3,003,879号、同第2,828,204号、英国特許第771,155号に示されるポリビニルアセタールを挙げるができる。

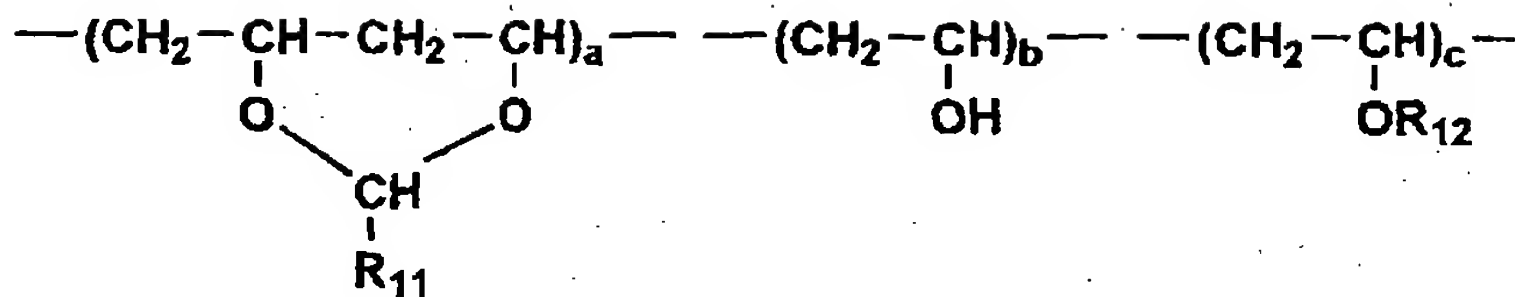
【0198】

アセタール基を持つ高分子化合物としては、下記一般式(V)で表される化合物が、特に好ましい。

【0199】

【化 19】

一般式(V)



【0 2 0 0】

式中、 R_{11} は無置換アルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基を表すが好ましくはアリール基以外の基である。 R_{12} は無置換アルキル基、置換アルキル基、無置換アリール基、置換アリール基、 $-COR_{13}$ または $-CONHR_{13}$ を表す。 R_{13} は R_{11} と同義である。

【 0 2 0 1 】

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} で表される無置換アルキル基としては、炭素数1~20のものが好ましく、特に好ましくは炭素数1~6である。これらは直鎖であっても分岐していてもよく、好ましくは直鎖のアルキル基が好ましい。このような無置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、*t*-アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプシル基、*n*-オクチル基、*t*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-オクタデシル基等が挙げられるが、特に好ましくはメチル基もしくはプロピル基である。

【0 2 0 2】

無置換アリール基としては、炭素数 6 ~ 20 のものが好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。上記のアルキル基、アリール基に置換可能な基としては、アルキル基（例えば、メチル基、n-プロピル基、t-アミル基、t-オクチル基、n-ノニル基、ドデシル基等）、アリール基（例えば、フェニル基等）、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基（例えば、

メトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(例えば、メチルスルファモイル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、カルボキシ基、カルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基等)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル基等)などが挙げられる。この置換基が2つ以上あるときは、同じでも異なってもよい。置換アルキル基の総炭素数は、1~20が好ましく、置換アリール基の総炭素数は6~20が好ましい。

【0203】

R_{12} としては、 $-COR_{13}$ (R_{13} はアルキル基またはアリール基)、 $-CONHR_{13}$ (R_{13} はアリール基)が好ましい。a、b、cは、各繰り返し単位の質量をモル(mol)%で示した値であり、aは、40~86モル%、bは0~30モル%、cは0~60モル%の範囲で、 $a+b+c=100$ モル%となる数を表し、特に好ましくは、aが50~86モル%、bが5~25モル%、cが0~40モル%の範囲である。a、b、cの各組成比をもつ各繰り返し単位は、それぞれ同一のもののみで構成されていても、異なるもので構成されていてもよい。

【0204】

上記一般式(V)で表される高分子化合物は、「酢酸ビニル樹脂」桜田一郎編(高分子化学刊行会、1962年)等に記載の一般的な合成方法で合成することができる。

【0205】

本発明で用いることのできるポリウレタン樹脂としては、構造がポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。またポリウレタン分子末端に少なくとも1個ずつ、合計2個以上のOH基を有することが好ましい。OH基は、硬化剤であるポリイソシアネートと架橋して3次元の網状

構造を形成するので、分子中に多数含むほど好ましい。特に、OH基が分子末端にある方が、硬化剤との反応性が高いので好ましい。ポリウレタンは、分子末端にOH基を3個以上有することが好ましく、4個以上有することが特に好ましい。本発明において、ポリウレタンを用いる場合は、ガラス転移温度が70～105℃、破断伸びが100～2000%、破断応力は0.5～100N/mm²が好ましい。

【0206】

これらの高分子化合物（ポリマー）は単独で用いてもよいし、2種類以上をブレンドして用いてもよい。本発明の画像形成層には上記ポリマーを主バインダーとして用いる。ここで言う主バインダーとは「画像形成層の全バインダーの50質量%以上を上記ポリマーが占めている状態」をいう。従って、全バインダーの50質量%未満の範囲で他のポリマーをブレンドして用いてもよい。これらのポリマーとしては、本発明のポリマーが可溶となる溶媒であれば、特に制限はない。より好ましくはポリ酢酸ビニル、ポリアクリル樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

【0207】

本発明においては、画像形成層に有機性ゲル化剤を含有せしめてもよい。なお、ここでいう有機性ゲル化剤とは、例えば、多価アルコール類のように有機液体に添加することにより、その系に降伏値を付与し、系の流動性を消失あるいは低下させる機能を有する化合物を言う。

【0208】

本発明においては、画像形成層用塗布液が水性分散されたポリマーラテックスを含有するのも好ましい態様である。この場合、画像形成層用塗布液中の全バインダーの50質量%以上が水性分散されたポリマーラテックスであることが好ましい。

【0209】

また、本発明に係る画像形成層がポリマーラテックスを含有する場合、前記画像形成層中の全バインダーの50質量%以上がポリマーラテックスであることが好ましく、更に好ましくは70質量%以上である。

【 0 2 1 0 】

本発明に係る「ポリマーラテックス」とは水不溶性の疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造をもち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。

【 0 2 1 1 】

分散粒子の平均粒径は1～50000nmが好ましく、より好ましくは5～1000nm程度の範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布をもつものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【 0 2 1 2 】

本発明に係るポリマーラテックスとしては、通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。本発明に係るポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は、-30～90℃であることが好ましく、更に好ましくは0～70℃程度である。また、最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。本発明に用いられる造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶媒)であり、例えば「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

【 0 2 1 3 】

ポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で通常5000～1000000、好ましくは1

0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 程度である。分子量が小さすぎるものは感光層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【 0 2 1 4 】

ポリマーラテックスは 2 5 ℃、6 0 % R H での平衡含水率が 0 . 0 1 ~ 2 質量 % 以下のものが好ましく、更に好ましくは、0 . 0 1 ~ 1 質量 % のものである。平衡含水率の定義と測定法については、例えば「高分子工学講座 1 4、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）」などを参考にすることができる。

【 0 2 1 5 】

ポリマーラテックスの具体例としては、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

【 0 2 1 6 】

これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて 2 種以上ブレンドして用いてもよい。ポリマーラテックスのポリマー種としては、アクリレートまたはメタクリレート成分のごときカルボン酸成分を 0 . 1 ~ 1 0 質量 % 程度含有するものが好ましい。

【 0 2 1 7 】

更に、必要に応じて全バインダーの 5 0 質量 % 以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は前記感光層の全バインダーの 3 0 質量 % 以下が好ましい。

【 0 2 1 8 】

本発明に係る画像形成層用塗布液の調製において、有機銀塩と水性分散された

ポリマーラテックスの添加の順序については、いずれが先に添加してもよいし、同時に添加してもよいが、好ましくは、ポリマーラテックスが後である。

【 0 2 1 9 】

更に、ポリマーラテックス添加前に有機銀塩、更には還元剤が混合されていることが好ましい。また、本発明においては、有機銀塩とポリマーラテックスを混合した後、経時させる温度が低すぎると塗布面状が損なわれ、高すぎるとかぶりが上昇する問題があるので、混合後の塗布液は30℃～65℃で上記時間経時されることが好ましい。更には35℃～60℃で経時させることが好ましく、特に35℃～55℃で経時されることが好ましい。このように温度を維持するには塗布液の調液槽等を保温すればよい。

【 0 2 2 0 】

本発明に係る画像形成層用塗布液の塗布は有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを混合した後、30分～24時間経過した塗布液を用いるのが好ましく、更に好ましくは、混合した後、60分～12時間経過させることであり、特に好ましくは、120分～10時間経過した塗布液を用いることである。

【 0 2 2 1 】

ここで、「混合した後」とは、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを添加し、添加素材が均一に分散された後を言う。

【 0 2 2 2 】

本発明においては、架橋剤を上記バインダーに対し用いることにより膜付きがよくなり、現像ムラが少なくなることは知られているが、保存時のかぶり抑制や、現像後のプリントアウト銀の生成を抑制する効果もある。

【 0 2 2 3 】

本発明で用いられる架橋剤としては、従来写真感材用として使用されている種々の架橋剤、例えば、特開昭50-96216号に記載されているアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤を用いうるが、好ましいのは以下に示す、イソシアネート系化合物、シラン化合物、エポキシ化合物又は酸無水物である。

【 0 2 2 4 】

好適なものの一つである下記一般式 (2) で表されるイソシアネート系及びチオイソシアネート系架橋剤について説明する。

【 0 2 2 5 】

一般式 (2)



式中、 v は 1 または 2 であり、 L はアルキレン、アルケニレン、アリール基またはアルキルアリール基で、 $v+1$ 価の連結基を表し、 X_2 は酸素または硫黄原子を表す。

【 0 2 2 6 】

なお、上記一般式 (2) で表される化合物において、アリール基のアリール環は置換基を有し得る。好ましい置換基の例は、ハロゲン原子（例えば、臭素原子または塩素原子）、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基およびアルコキシ基から選択される。

【 0 2 2 7 】

上記イソシアネート系架橋剤は、イソシアネート基を少なくとも 2 個有しているイソシアネート類及びその付加体（アダクト体）であり、更に、具体的には、脂肪族ジイソシアネート類、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート類、ベンゼンジイソシアネート類、ナフタレンジイソシアネート類、ビフェニルイソシアネート類、ジフェニルメタンジイソシアネート類、トリフェニルメタンジイソシアネート類、トリイソシアネート類、テトライソシアネート類、これらのイソシアネート類の付加体及びこれらのイソシアネート類と 2 価又は 3 価のポリアルコール類との付加体が挙げられる。

【 0 2 2 8 】

具体例としては、特開昭 5 6 - 5 5 3 5 号の 1 0 頁～1 2 頁に記載されているイソシアネート化合物を利用することができる。

【 0 2 2 9 】

なお、イソシアネートとポリアルコールの付加体は特に、層間接着を良くし、層の剥離や画像のズレ及び気泡の発生を防止する能力が高い。かかるイソシアネ

ートは光熱写真材料のどの部分に置かれてもよい。例えば支持体中（特に支持体が紙の場合、そのサイズ組成中に含ませることができる）感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。

【 0 2 3 0 】

又、本発明において使用することが可能なチオイソシアネート系架橋剤としては、上記のイソシアネート類に対応するチオイソシアネート構造を有する化合物も有用である。

【 0 2 3 1 】

本発明において使用される上記架橋剤の量は、銀1モルに対して通常0.001～2モル、好ましくは0.005～0.5モルの範囲である。

【 0 2 3 2 】

本発明において含有させることができるイソシアネート化合物及びチオイソシアネート化合物は、上記の架橋剤として機能する化合物であることが好ましいが、上記の一般式において v が零（0）、即ち、当該官能基を一つのみ有する化合物であっても良い結果がえられる。

【 0 2 3 3 】

本発明において架橋剤として使用できるシラン化合物の例としては、特開2001-264930に開示されている一般式（1）～一般式（3）で表される化合物が挙げられる。

【 0 2 3 4 】

本発明において架橋剤として使用できるエポキシ化合物としてはエポキシ基を1個以上有するものであればよく、エポキシ基の数、分子量、その他に制限はない。エポキシ基はエーテル結合やイミノ結合を介してグリシジル基として分子内に含有されることが好ましい。またエポキシ化合物はモノマー、オリゴマー、ポリマー等のいずれであってもよく、分子内に存在するエポキシ基の数は通常1～10個程度、好ましくは2～4個である。エポキシ化合物がポリマーである場合は、ホモポリマー、コポリマーのいずれであってもよく、その数平均分子量 M_n の特に好ましい範囲は2000～20000程度である。

【0235】

又、本発明に用いられる酸無水物は下記の構造式で示される酸無水物基を少なくとも1個有する化合物である。

【0236】



本発明に用いられる酸無水物はこのような酸無水基を1個以上有するものであればよく、酸無水基の数、分子量、その他に制限はない。

【0237】

上記のエポキシ化合物や酸無水物は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

【0238】

本発明においてエポキシ化合物や酸無水物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。

【0239】

本発明では、省銀化剤を使用することにより、本発明の効果を更に高めることができる。

【0240】

本発明において使用される省銀化剤とは、一定の銀画像濃度を得るために必要な銀量を低減化し得る化合物をいう。この低減化する機能の作用機構は種々考えられるが、現像銀の被覆力を向上させる機能を有する化合物が好ましい。ここで、現像銀の被覆力とは、銀の単位量当たりの光学濃度をいう。

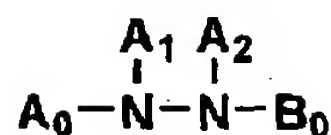
【0241】

省銀化剤としては、下記一般式(H)で表されるヒドラジン誘導体化合物、下記一般式(G)で表されるビニル化合物、下記一般式(P)で表される4級オニウム化合物等が好ましい例として挙げられる。

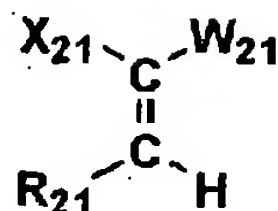
【0242】

【化 20】

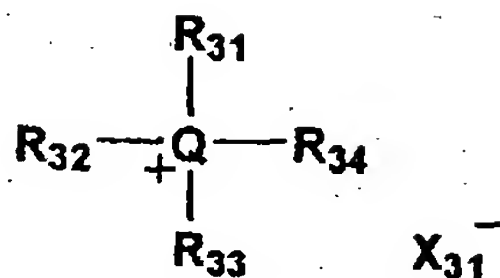
一般式(H)



一般式(G)



一般式(P)



【0243】

一般式(H)において、式中、 A_0 はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基又は $-G_0-D_0$ 基を、 B_0 はブロッキング基を表し、 A_1 、 A_2 はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。ここで、 G_0 は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表し、 G_1 は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 D_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の D_1 が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 D_0 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基を表す。好ましい D_0 としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

【0244】

一般式 (H) において、 A_0 で表される脂肪族基は、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のものであり、特に炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基（例えば、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等）で置換されていてもよい。

【0245】

一般式 (H) において、 A_0 で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、 A_0 で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられる。 A_0 の芳香族基、複素環基及び $-G_0-D_0$ 基は置換基を有していてもよい。 A_0 として、特に好ましいものはアリール基及び $-G_0-D_0$ 基である。

【0246】

又、一般式 (H) において、 A_0 は耐拡散基又はハロゲン化銀吸着基を、少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としては、カプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては、写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は 8 以上であることが好ましい。

【0247】

一般式 (H) において、ハロゲン化銀吸着促進基としては、チオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基或いは特開昭 64-90439 号に記載の吸着基等が挙げられる。

【0248】

一般式 (H) において、 B_0 はブロッキング基を表し、好ましくは $-G_0-D_0$ 基であり、 G_0 は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表す。好ましい G_0 としては $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基が挙げられ、 G_1 は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 D_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の D_1 が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 D_0 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい D_0 としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。 A_1 、 A_2 はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等）、又はオキザリル基（エトキザリル基等）を表す。

【0249】

これら一般式 (H) で表される化合物は、公知の方法により容易に合成することができる。例えば、米国特許第 5, 464, 738 号、同 5, 496, 695 号を参考にして合成することができる。

【0250】

その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第 5, 545, 505 号カラム 11~20 に記載の化合物 H-1~H-29、米国特許第 5, 464, 738 号カラム 9~11 に記載の化合物 1~12 である。これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

【0251】

一般式 (G) において、 X_{21} と R_{21} はシスの形で表示してあるが、 X_{21} と R_{21} がトランスの形も一般式 (G) に含まれる。この事は具体的化合物の構造表示においても同様である。

【0252】

一般式 (G) において、 X_{21} は電子吸引性基を表し、 W_{21} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、

アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基、N-スルホニルイミノ基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基を表す。

【 0 2 5 3 】

R_{21} はハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基の有機又は無機の塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等）、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基（例えば、ピロリジノ基）、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環基（5～6員の含窒素ヘテロ環、例えばベンツトリアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等）、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。 X_{21} と W_{21} 、 X_{21} と R_{21} は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。 X_{21} と W_{21} が形成する環としては、例えばピラゾロン、ピラゾリジノン、シクロペンタンジオン、 β -ケトラクトン、 β -ケトラクタム等が挙げられる。

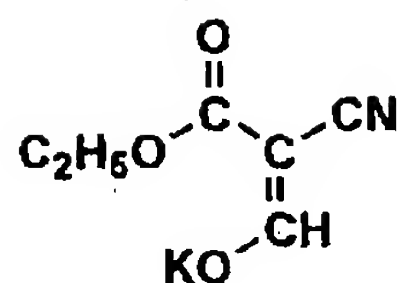
【 0 2 5 4 】

以下に本発明にて好ましく使用される化合物例を示す。

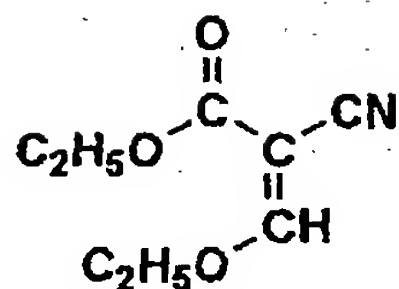
【 0 2 5 5 】

【化 21】

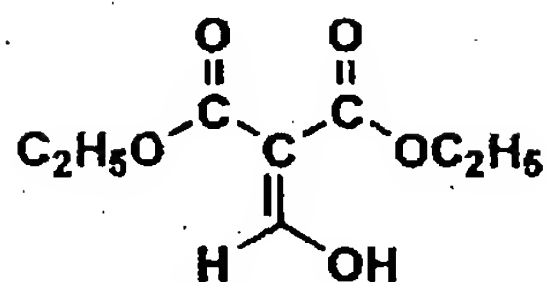
A1



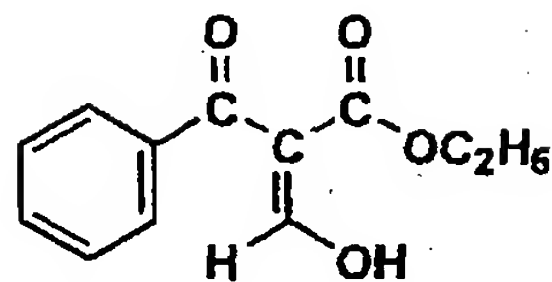
A2



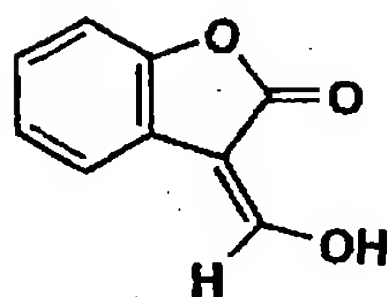
A3



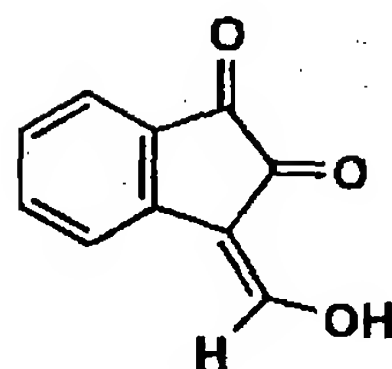
A4



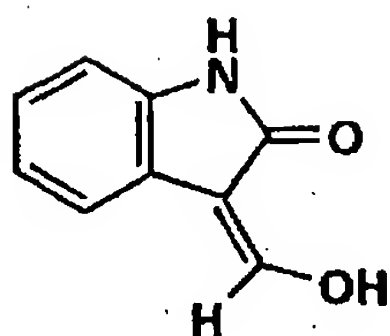
A5



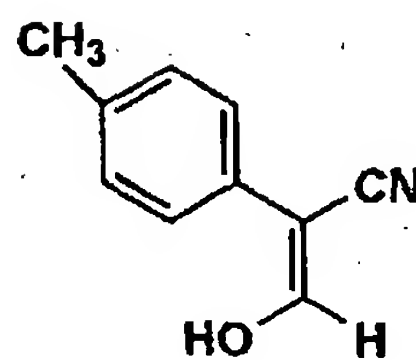
A6



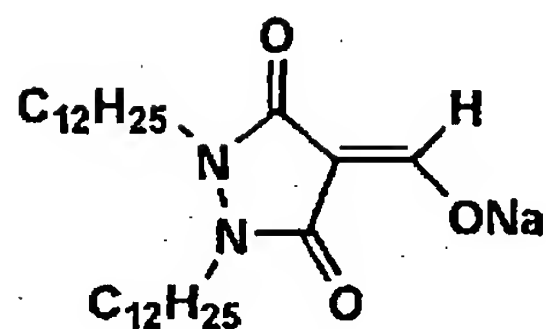
A7



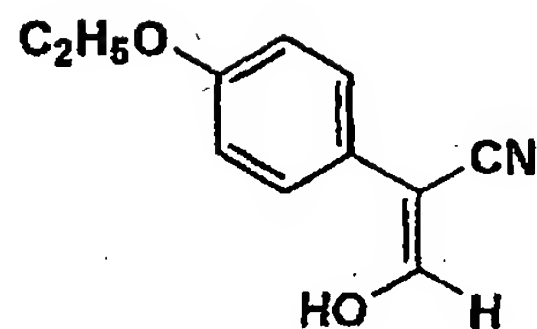
A8



A9



A10



【0256】

一般式 (P) において、Qは窒素原子又は磷原子を表し、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 及び R_{34} は、各々水素原子又は置換基を表し、 X_{31}^- はアニオンを表す。尚、 R_{31}

$\sim R_{34}$ は互いに連結して環を形成してもよい。

【0257】

$R_{31} \sim R_{34}$ で表される置換基としては、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（アリル基、ブテニル基等）、アルキニル基（プロパルギル基、ブチニル基等）、アリアル基（フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジニル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等）、アミノ基等が挙げられる。

【0258】

$R_{31} \sim R_{34}$ が互いに連結して形成しうる環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

【0259】

$R_{31} \sim R_{34}$ で表される基はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリアル基等の置換基を有してもよい。 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 及び R_{34} としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

【0260】

X_{31}^- が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

【0261】

上記4級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば上記テトラソリウム化合物はChemical Reviews vol. 55 p. 335~483に記載の方法を参考にできる。上記省銀化剤の添加量は有機銀塩1モルに対し $10^{-5} \sim 1$ モル、好ましくは $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

本発明では、省銀化剤の少なくとも一種が、シラン化合物であることが好ましい。

【0262】

本発明において、省銀化剤として用いるシラン化合物としては、特願2001-192698に記載されているような一級または二級アミノ基を2個以上有するアルコキシシラン化合物あるいはその塩であることが好ましい。

【0263】

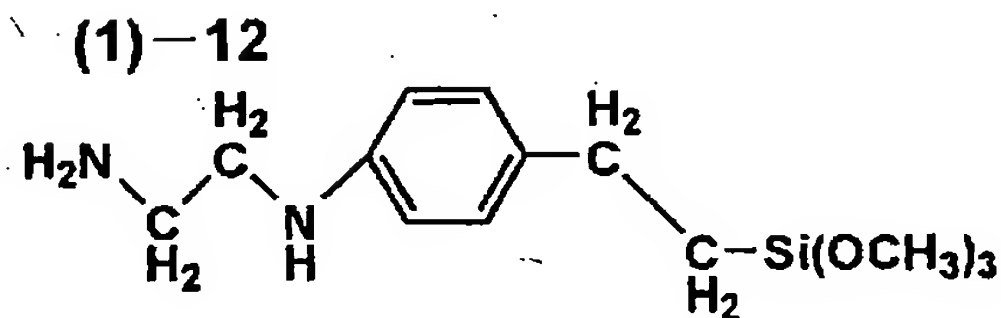
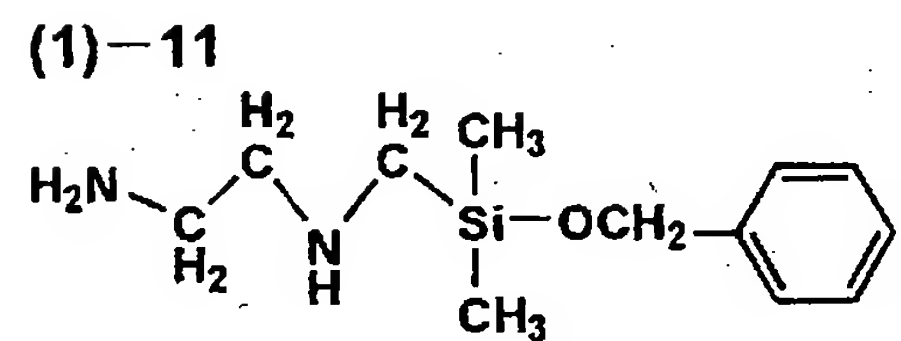
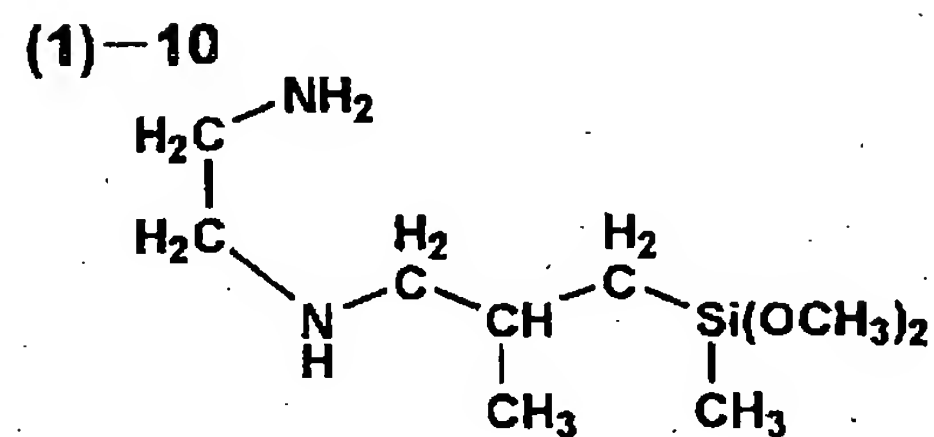
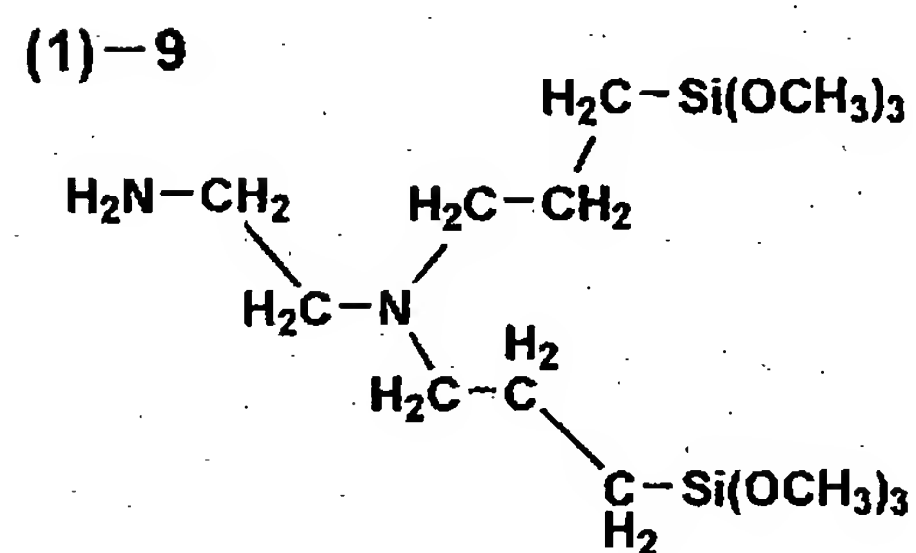
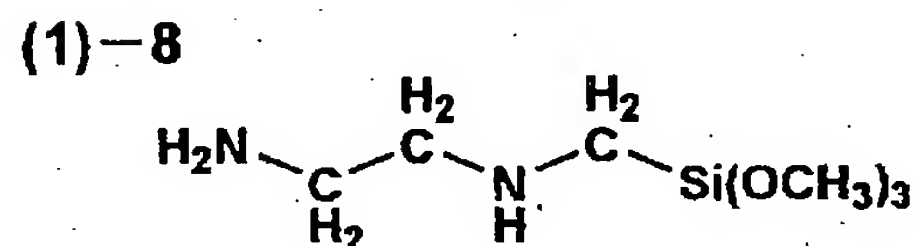
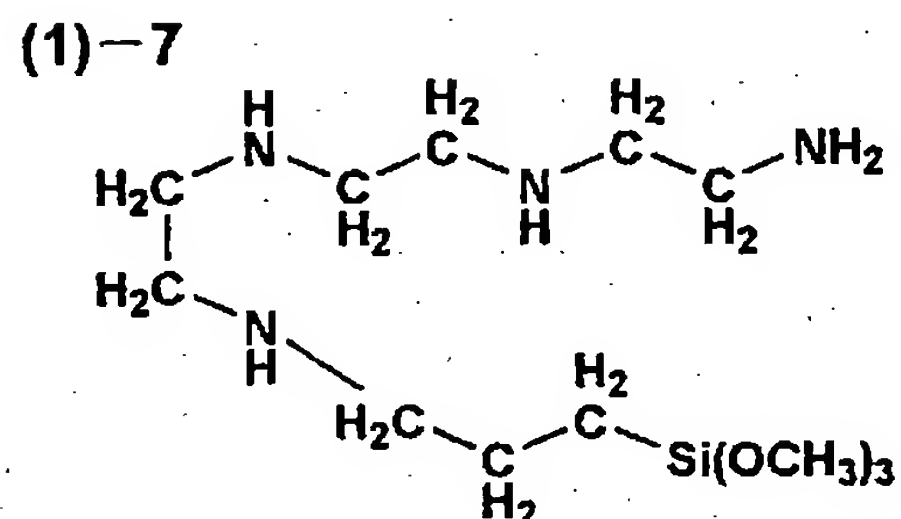
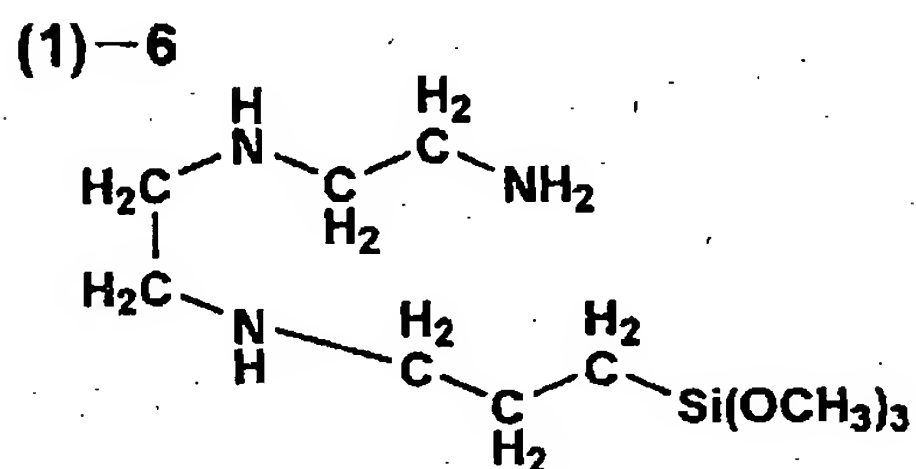
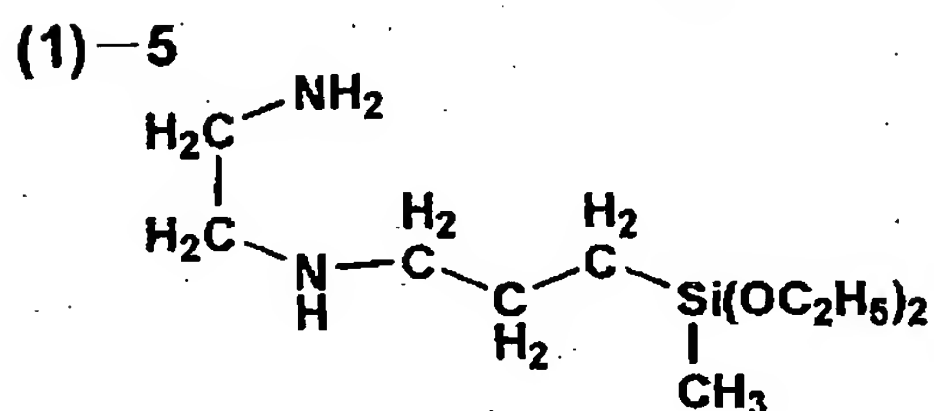
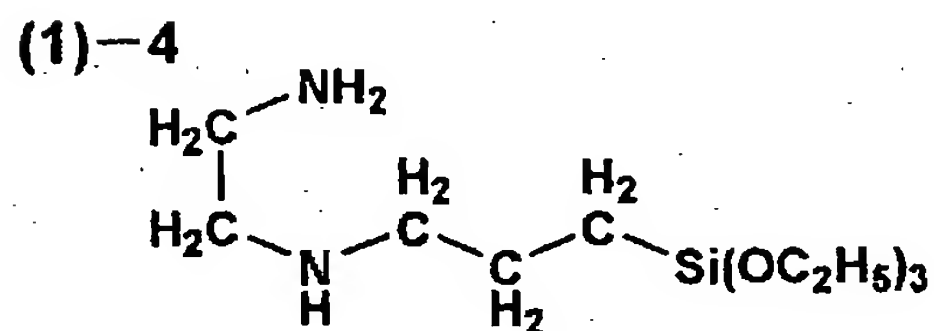
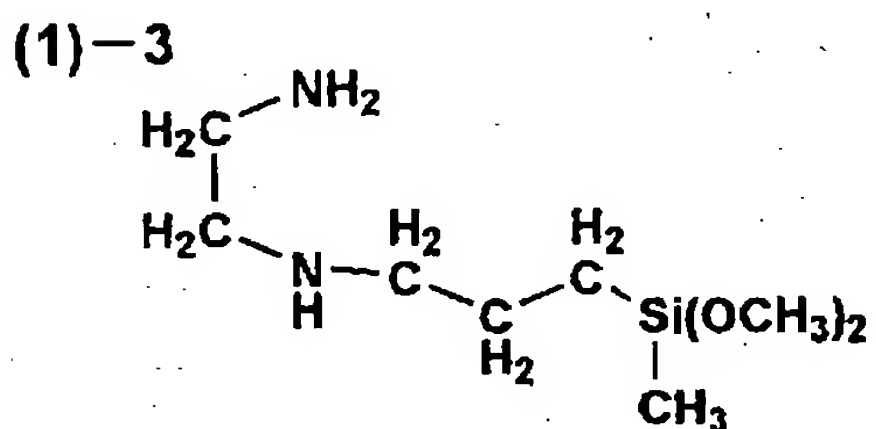
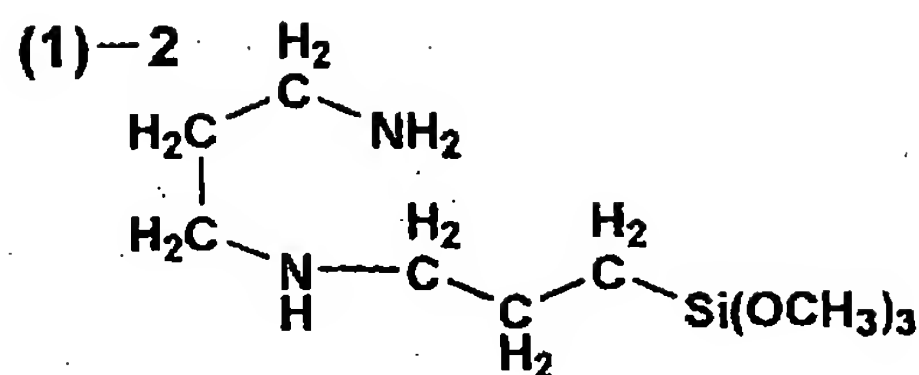
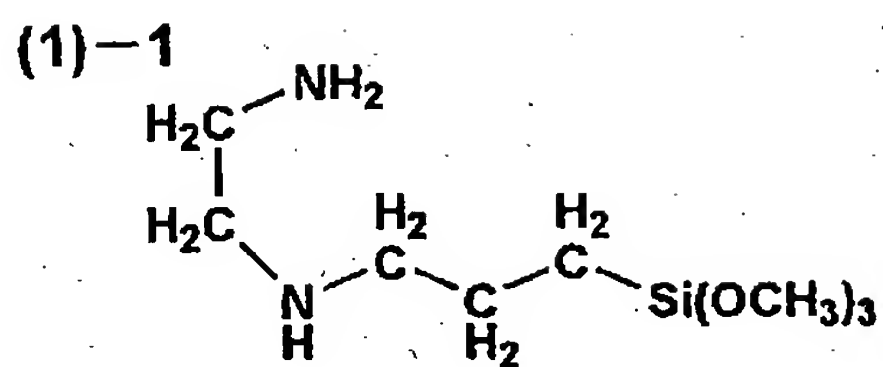
ここで、一級または二級アミノ基を2個以上有するとは、一級アミノ基のみを2個以上、二級アミノ基のみを2個以上、さらには一級アミノ基と二級アミノ基をそれぞれ1個以上含むことを指し、アルコキシシラン化合物の塩とは、アミノ基とオニウム塩を形成しうる無機酸あるいは有機酸とアルコキシシラン化合物との付加物をさす。

【0264】

このようなアルコキシシラン化合物あるいはその塩としては、下記に記載するようなものを挙げることができるが、本発明においては、分子内一級または二級アミノ基を2個以上有するアルコキシシラン化合物あるいはその塩で有れば、これらの化合物に限定されない。

【0265】

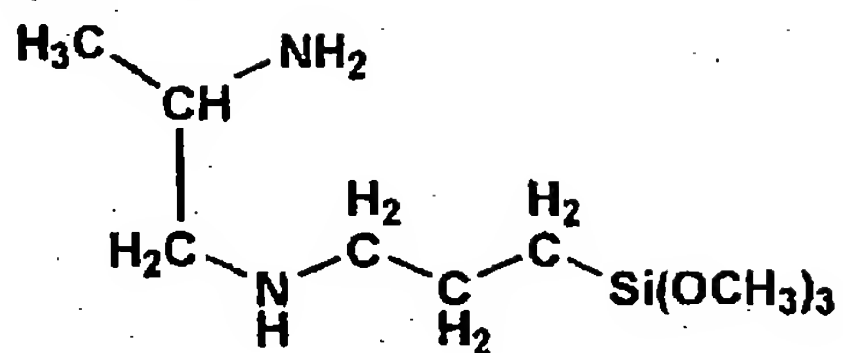
【化 22】



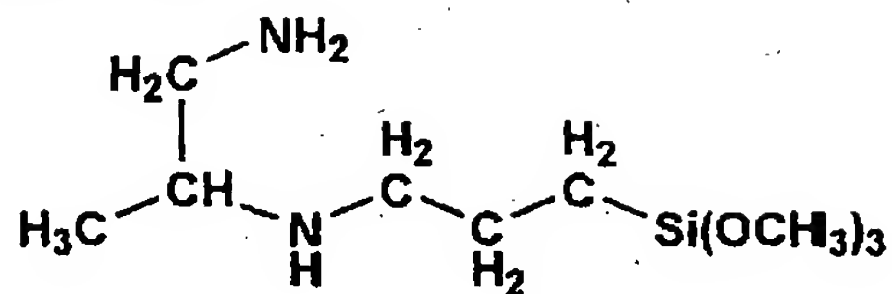
【0266】

【化 23】

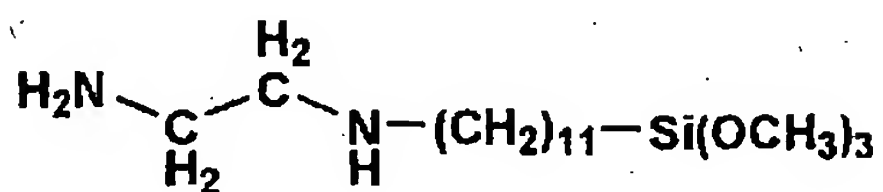
(1)-13



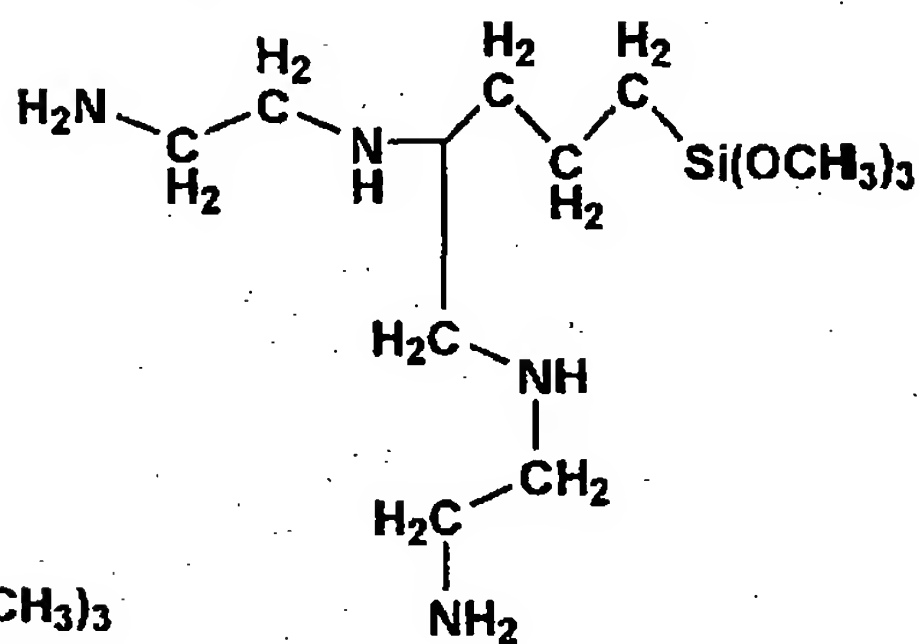
(1)-14



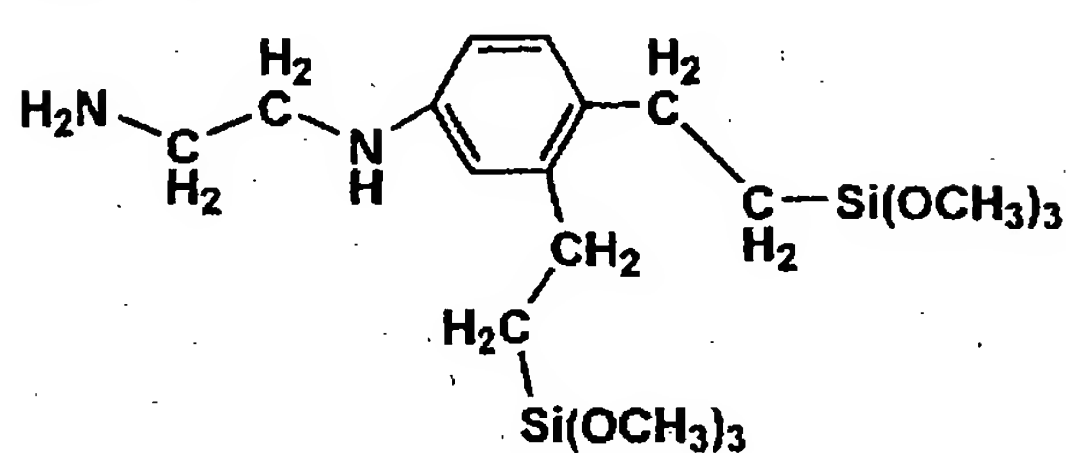
(1)-15



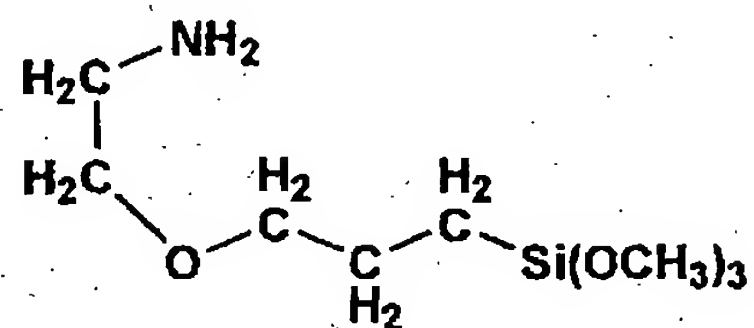
(1)-16



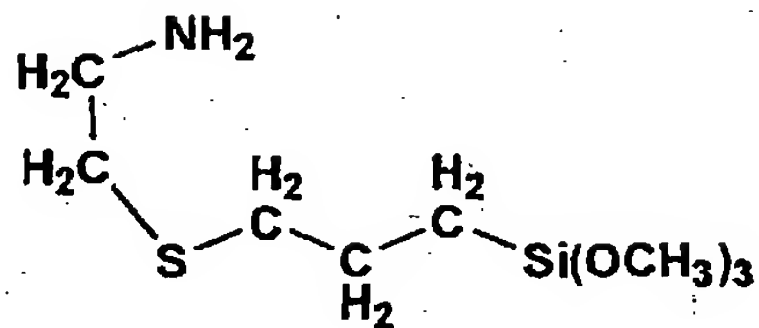
(1)-17



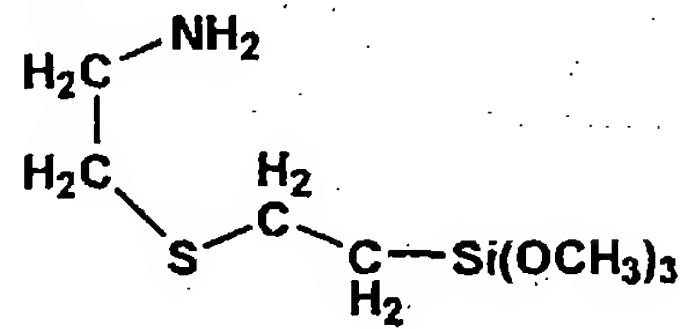
(1)-18



(1)-19



(1)-20



(1)-21



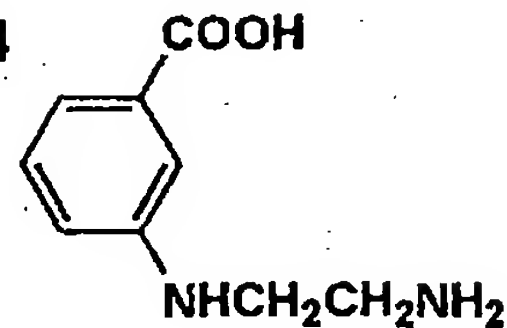
(1)-22



(1)-23



(1)-24



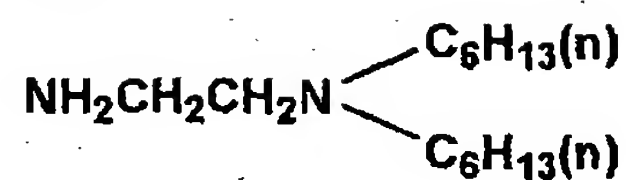
【0 2 6 7】

【化 2 4】

(1)-25



(1)-26



(1)-27



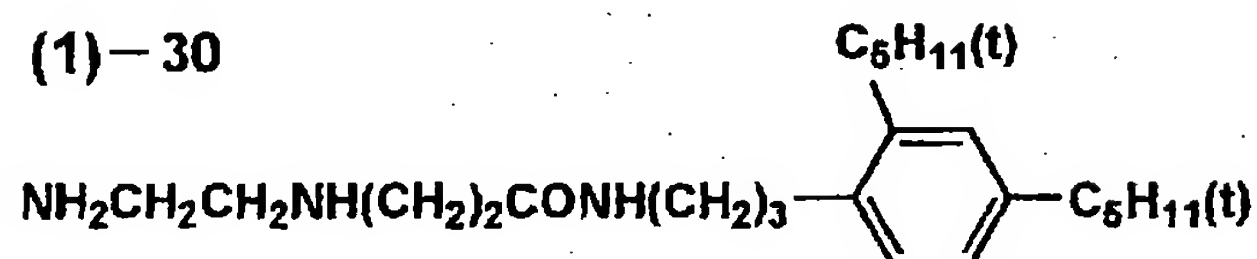
(1)-28



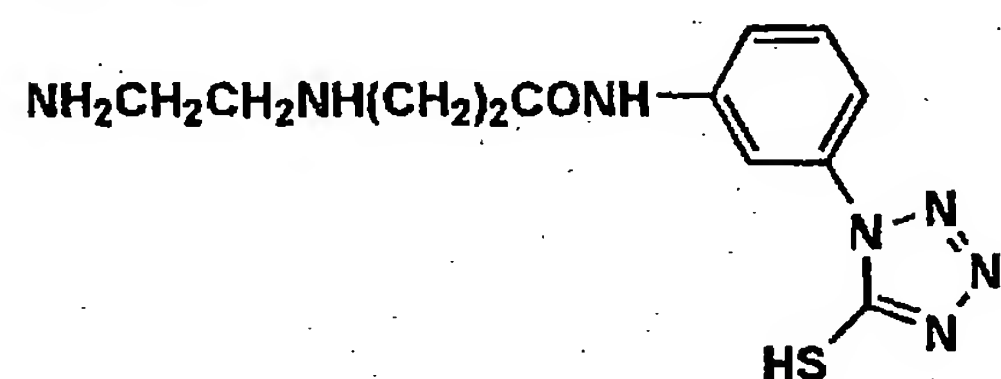
(1)-29



(1)-30



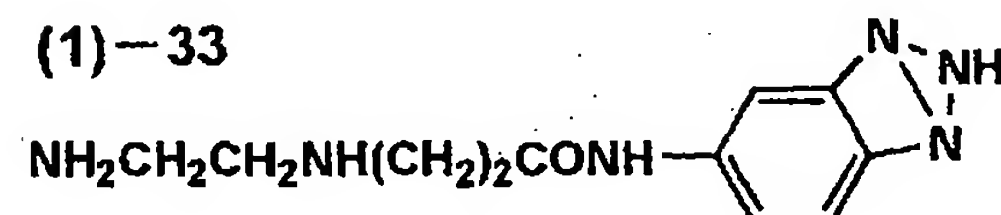
(1)-31



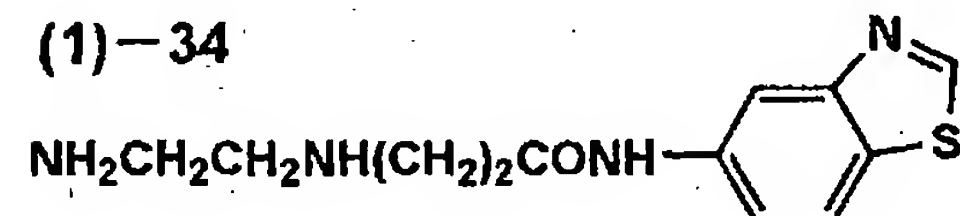
(1)-32



(1)-33



(1)-34



(1)-35



【 0 2 6 8 】

これらの化合物において、アルコキシシリルを形成するアルコキシ基としては、飽和炭化水素からなるアルコキシ基が好ましく、更には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基がより保存安定性に優れることから好ましい。また、熱現像前の保存条件による感度変動を低減する目的においては、分子内に不飽和炭化水素基を有さない化合物がより好ましい。なお、これらのアルコキシシラン化合物あるいはその塩は1種単独でも2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0269】

また、画像形成層が少なくとも1個以上の一級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物とケトン化合物との脱水縮合反応から形成されるシフ塩基を含有することが好ましい。

【0270】

このようなシフ塩基を用いることにより、省銀化することができ、かつ熱現像前の保存時条件によらず低カブリで感度変動も少なく、ガンマも極端に立たない画像が得られる。さらに、あらかじめ一級アミン部分が封鎖されているため、後述する画像形成層形成塗工液を調製する際にケトン系溶剤を用いる場合には、塗工液調製後の時間経時による感度変動を抑制することができる。

【0271】

上記のアルコキシシラン化合物とシフ塩基を形成する為に用いられるケトン化合物としては、特に制限なく用いることができるが、後述する画像形成方法により画像を形成した際に生じる臭気の問題から、沸点が150℃以下のものが好ましく、さらには100℃以下のものがより好ましい。

【0272】

このようなシフ塩基としては、下記に示す化合物を挙げることができるが、1個以上の一級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物とケトン化合物との脱水縮合反応から形成されるシフ塩基で有れば、これらに限定されない。

【0273】

なお、上述の化合物の中で、より省銀化する目的のためには、分子内に1個以上の二級アミノ基を有するシフ塩基がより好ましい。尚、これらのシフ塩基は1種単独でも2種以上を組み合わせ用いても良い。

【 0 2 7 4 】

省銀化剤として、アルコキシシラン化合物あるいはその塩、またはシフ塩基を画像形成層中に添加する場合は、銀 1 モルに対して通常 0. 0 0 0 0 1 ~ 0. 0 5 モルの範囲で添加するのが好ましい。また、アルコキシシラン化合物あるいはその塩と、シフ塩基の両方を画像形成層に添加する場合も同様の範疇となる。

【 0 2 7 5 】

しかしながら、上述のアルコキシシラン化合物またはシフ塩基の銀 1 モルに対する添加量が少しでも多くなると、後述する画像形成方法で形成された未露光部の画像濃度が高くなる場合がある。そこで、添加するアルコキシシラン化合物またはシフ塩基の銀 1 モルに対する添加量の依存性を緩和する目的で、さらに、画像形成層に分子内に 2 個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物を添加するのが好ましい。イソシアネート化合物としては、前述した架橋剤として使用されるイソシアネート化合物を用いることができる。

【 0 2 7 6 】

本発明の熱現像感光材料に用いられるカブリ防止及び画像安定化剤について説明する。

【 0 2 7 7 】

還元剤としては、主に、ビスフェノール類やスルホンアミドフェノール類のようなプロトンをもった還元剤が用いられているので、これらの水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより還元剤を不活性化できる化合物が含有されていることが好ましい。好適には、無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物が好ましい。

【 0 2 7 8 】

従ってこれらの機能を有する化合物であればいかなる化合物でもよいが、複数の原子からなる有機フリーラジカルが好ましい。かかる機能を有しかつ熱現像感光材料に格別の弊害を生じることのない化合物であればいかなる構造をもった化合物でもよい。

【 0 2 7 9 】

又、これらのフリーラジカルを発生する化合物としては発生するフリーラジカ

ルに、これが還元剤と反応し不活性化するに充分な時間接触できる位の安定性をもたせるために炭素環式、又は複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。

【 0 2 8 0 】

これらの化合物の代表的なものとしてビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物をあげることができる。

【 0 2 8 1 】

上記のビイミダゾリル化合物、ヨウドニウム化合物の添加量は 0.001 ~ 0.1 モル / m²、好ましくは、0.005 ~ 0.05 モル / m² の範囲である。なお、当該化合物は、本発明の感光材料において、いかなる構成層中にも含有させることが出来るが、還元剤の近傍に含有させることが好ましい。

【 0 2 8 2 】

又、本発明においては、還元剤を不活性化し還元剤が有機銀塩を銀に還元できないようにする化合物として、反応活性種がハロゲン原子でないものが好ましいが、ハロゲン原子を活性種として放出する化合物も、本発明のハロゲン原子でない活性種を放出する化合物と併用することにより、使用することが出来る。ハロゲン原子を活性種として放出できる化合物も多くのもが知られており、併用により良好な効果が得られる。

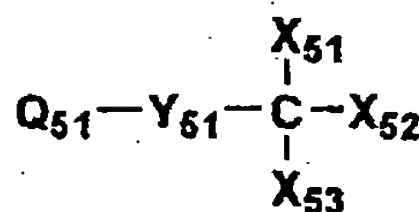
【 0 2 8 3 】

これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例としては、以下に挙げる一般式 (9) の化合物がある。

【 0 2 8 4 】

【 化 2.5 】

一般式(9)



【 0 2 8 5 】

一般式 (9) 中、 Q_{51} はアリアル基またはヘテロ環基を表す。 X_{51} 、 X_{52} 及び X_{53} は水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、スルフォニル基、アリアル基を表すが、少なくとも一つはハロゲン原子である。 Y_{51} は $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表す。

【0286】

Q_{51} で表されるアリアル基は、単環または縮環していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 30 の単環または二環のアリアル基（例えばフェニル、ナフチル等）であり、より好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

【0287】

Q_{51} で表されるヘテロ環基は、N、O または S の少なくとも一つの原子を含む 3 ないし 10 員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

【0288】

ヘテロ環基として好ましくは、縮合環を有していてもよい 5 ないし 6 員の不飽和ヘテロ環基であり、より好ましくは縮合環を有していてもよい 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基である。更に好ましくは窒素原子を含む縮合環を有していてもよい 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは窒素原子を 1 ないし 4 原子含む縮合環を有していてもよい 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基である。このようなヘテロ環基におけるヘテロ環として好ましくは、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジ

ン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾールであり、特に好ましくはピリジン、チアジアゾール、キノリン、ベンズチアゾールである。

【0289】

Q_{51} で表されるアリアル基およびヘテロ環基は $-Y_{51}-C(X_{51})(X_{52})(X_{53})$ の他に置換基を有していてもよく、置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリアル基、ハロゲン原子である。

【0290】

X_{51} 、 X_{52} 及び X_{53} は好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ヘテロ環基であり、より好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボ

ニル基、スルホニル基であり、更に好ましくはハロゲン原子、トリハロメチル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【 0 2 9 1 】

Y_{51} は $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を表し、好ましくは $-SO_2-$ である。

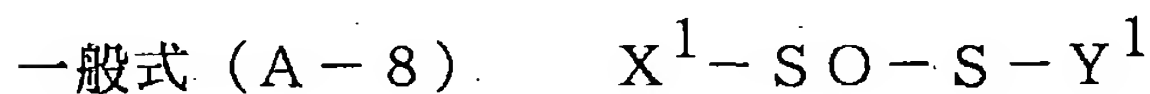
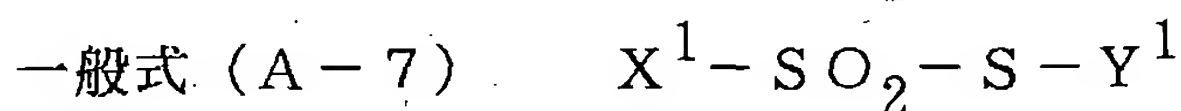
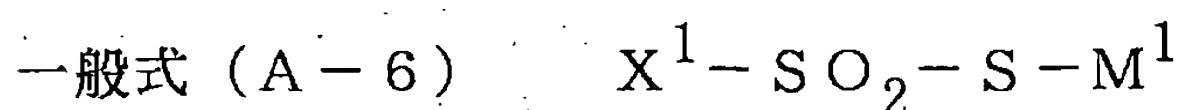
【 0 2 9 2 】

これらの化合物の添加量は、実質的にハロゲン化銀の生成によるプリントアウト銀の増加が問題にならない範囲が好ましく、前記活性ハロゲンラジカルを生成しない化合物に対する比率で、最大 150% 以下、更に好ましくは 100% 以下であることが好ましい。

【 0 2 9 3 】

次に本発明において好ましく使用されるかぶり防止剤について説明する。本発明で好ましく使用されるかぶり防止剤としては下記一般式 (A-6) ~ (A-8) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 2 9 4 】



式中 X^1 、 Y^1 は置換または未置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表し、 M^1 は金属原子または有機カチオンを表す。

【 0 2 9 5 】

X^1 および Y^1 で表される脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐または環状のアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは 1 ~ 16、更に好ましくは 1 ~ 12)、アルケニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは 2 ~ 16、更に好ましくは 2 ~ 12)、アルキニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは 2 ~ 16、更に好ましくは 2 ~ 12) であり、置換基を有していてもよい。 X^1 および Y^1 で表される脂肪族炭化水素基の置換基として好ましくは、ア

リール基、アルコキシ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアリール基、ヘテロ環基である。X¹およびY¹で表される脂肪族炭化水素基として好ましくはアルキル基であり、より好ましくは鎖状アルキル基である。

【 0 2 9 6 】

X¹およびY¹で表されるアリール基としては、好ましくは炭素数6～30の単環または縮環のアリール基であり、より好ましくは炭素数6～20の単環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル、ナフチル等が挙げられ、特に好ましくはフェニルである。X¹およびY¹で表されるアリール基は置換基を有して良い。X¹およびY¹で表されるアリール基の具体例としては、フェニル、4-メチルフェニル、ナフチル、ベンゾイルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、フェニルウレイドなどが挙げられる。

【 0 2 9 7 】

X¹およびY¹で表されるヘテロ環基は、N、OまたはS原子の少なくとも一つを含む3ないし10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環基として好ましくは、5ないし6員のヘテロ環基であり、より好ましくは窒素原子を含む5ないし6員のヘテロ環基であり、更に好ましくは窒素原子を1ないし2原子含む5ないし6員の芳香族ヘテロ環基である。ヘテロ環基の具体例としては、例えばイミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、1, 2, 4-トリアゾリル、1, 3, 4-オキサジアゾリル、1, 3, 4-チアジアゾリル、ピリジル、キノリル、テトラゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズオキサゾリル、ベンズチアゾリル、ベンズトリアゾリル、トリアジニルなどが挙げられる。

【 0 2 9 8 】

M¹で表される金属原子としては、ナトリウムイオン、カリウムイオンのごときアルカリ金属原子が、有機カチオンとしては、アンモニウムイオン、グアニジン基などが好ましい。

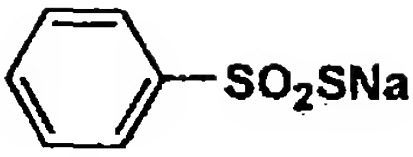
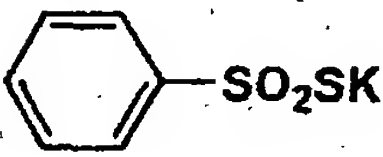
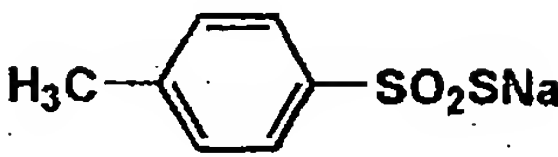
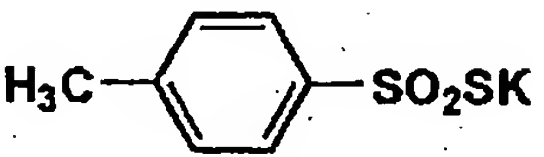
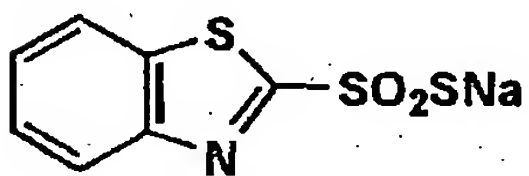
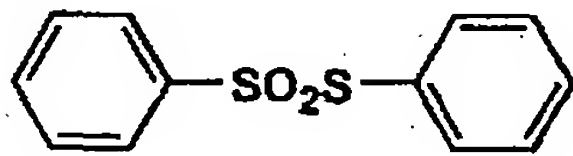
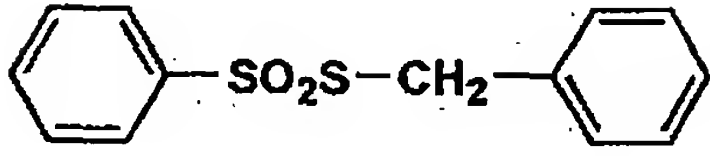
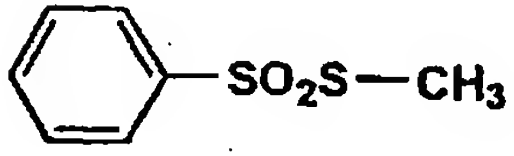
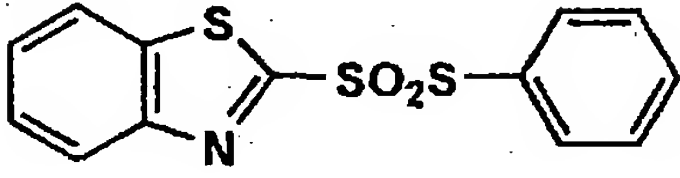
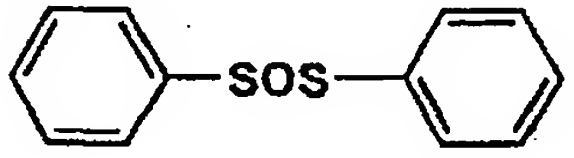
【 0 2 9 9 】

一般式 (A-6) ～ (A-8) で表される化合物の具体例としては、例えば特開平8-314059号の「0012」に記載の化合物例a～j、特開平7-2

0 9 7 9 7 号の「0 0 2 8」に記載のチオスルホネートエステル A ~ K、特開昭 5 5 - 1 4 0 8 3 3 号の p 1 4 から記載の化合物例 (1) ~ (4 4) があげられる。以下に本発明の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されない。

【 0 3 0 0 】

【化 26】

- (1) 
- (2) 
- (3) 
- (4) 
- (5) 
- (6) 
- (7) 
- (8) 
- (9) 
- (10) 

【0301】

次に下記一般式 (A-9) で表される化合物について説明する。

一般式 (A-9) $Z_7 - P_7 - L_7 - (C = Q_7) - W_7$

式中、 P_7 は酸素原子、硫黄原子またはNH基を表し、 Q_7 は酸素原子または硫

黄原子を表し、 W_7 はOH基、OM基、SH基、SM基（Mは対イオン）または NH_2 基を表し、 L_7 はアルキレン基を表し、 Z_7 はアルキル基、アリアル基またはヘテロ環基を表す。

【0302】

一般式（A-9）において、 $-(C=Q_7)-W_7$ で表される置換基の好ましい例として、カルボキシル基、カルボン酸塩、チオカルボキシル基、チオカルボン酸塩、ジチオカルボキシル基、ジチオカルボン酸塩、カルバモイル基を挙げることができる。 W_7 がOM基またはSM基であるとき（Mは対イオンを表す）、対イオンの例としては、無機あるいは有機のアンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン）、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン）、その他の金属イオン（例えば、アルミニウムイオン、バリウムイオン、亜鉛イオン）が挙げられる。イオン性ポリマー、あるいは逆電荷を有する他の有機化合物、あるいは金属錯イオン（例えば、ヒドロキソペンタアクアアルミニウム（III）イオン、トリス（2，2'-ビピリジン）鉄（II）イオン）も対イオンになりうる。また、分子内の他の置換基と分子内塩を形成していても良い。好ましいものは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンである。さらに好ましいものはナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンである。

【0303】

L_7 で表されるアルキレン基の長さは、好ましくは1～4原子分、さらに好ましくは1ないし2原子分である。 L で表されるアルキレン基は、更に置換基を有していてもよい。好ましい例としては $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ などを挙げることができる。より好ましいのは、 $-CH_2-$ である。

【0304】

Z_7 で表されるアルキル基は、直鎖、分岐、環状またはこれらの組み合わせのアルキル基であり、好ましくは炭素数1～40、より好ましくは1～30、さら

に好ましくは1～25である。例えば、メチル基、エチル基、アリル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、sec-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、tert-オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ドコシル基、2-ヘキシルデシル基、2-エチルヘキシル基、6-メチル-1-(3-メチルヘキシル)ノニル基、ベンジル基等が挙げられる。

【0305】

Z₇で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては既知のいかなる基であっても構わない。例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子）、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む、例えばモルホリノ基）、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、カルバゾイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、ニトロ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、スルファモイル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、カルボキシ基またはその塩、スルホ基またはその塩、リン酸基、ヒドロキシ基、4級アンモニウム基等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0306】

Z₇で表される置換基を有するアルキル基の例として、アリールオキシアルキル基、アルコキシアルキル基、ポリアルキレンオキシアルキル基（ヒドロキシエトキシエチル基、エトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基など）、アルキ

ルチオアルキル基（エチルチオエチル基など）などを挙げる事ができる。

【 0 3 0 7 】

Z_7 で表されるアリール基は単環または縮合環のアリール基であり、好ましくは炭素数 6 ～ 2 0、より好ましくは 6 ～ 1 6、さらに好ましくは 6 ～ 1 0 であり、フェニル基またはナフチル基が好ましい。 Z_7 で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさない置換基であればどのような基でも構わない。例えば、前述のアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。アリール基上の置換基の好ましい置換位置は 2 - 位であり、置換基が P_7 、 Q_7 または W_7 と共に銀イオンと錯体を形成することができるものであることが好ましい。置換基及び置換位置の好ましい例としては、2 - カルボキシ基、2 - カルバモイル基、2 - チオカルボキシ基、2 - ジチオカルボキシル基などを挙げる事ができる。

【 0 3 0 8 】

Z_7 で表されるヘテロ環基は、ヘテロ環が窒素、酸素および硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を 1 個以上含む、5 ～ 7 員の飽和または不飽和の単環または縮合環であるものが好ましい。ヘテロ環の例としては、好ましくはピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、フタラジン環、トリアジン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環、トリアゾール環等が挙げられ、さらに好ましくはピリジン環、キノリン環、ピリミジン環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、特に好ましくは、ピリジン環、キノリン環、ピリミジン環である。 Z_7 で表されるヘテロ環基は置換基を有していてもよく、例えば前述のアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。

【 0 3 0 9 】

Z_7 は、好ましくは、置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基、キノリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ポリエチレンオキシ基であり、更に好ましくは、フェニル基、置換フェニル基であり、特に好ましくは、2 - アルキルフェニル基、2, 4 - ジアルキルフェニル基、2 - カルボキシフェニル基、2 - カルバ

モイルフェニル基、2-チオカルボキシフェニル基である。また、 Z_7 の置換基として、写真用素材で公知のいわゆるバラスト基や、銀塩への吸着基、水溶性を付与する基を有していてもよい。置換基どうしが結合してビス型、トリス型、テトラキス型を形成してもよく、互いに重合してポリマーを形成してもよい。

【0310】

一般式(A-9)で表される化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、一般式(A-9)で表される化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

【0311】

一般式(A-9)で表される化合物は、支持体に対して画像形成層側のいずれの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。一般式(A-9)で表される化合物の添加量は好ましくは $0.01 \sim 10 \text{ mmol/m}^2$ の範囲で、より好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ mmol/m}^2$ 、さらにより好ましくは $0.2 \sim 2 \text{ mmol/m}^2$ の範囲である。

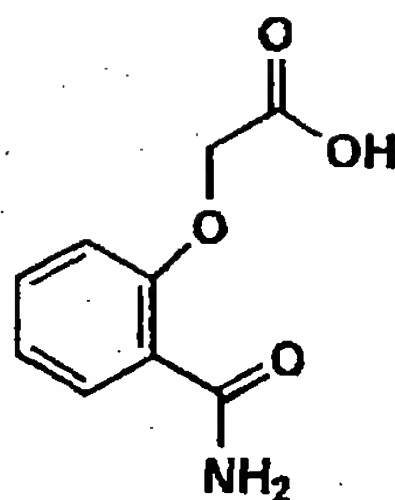
【0312】

一般式(A-9)で表される化合物の具体例としては例えば特開2001-13627の「0063」記載の化合物(I-1)～(I-6)、「0066」記載の(C-1)～(C-3)、特開2002-90937の「0027」記載の化合物(III-1)～(III-108)があげられる。以下に一般式(A-9)で表される化合物の好ましい例を挙げるが、本発明で使用する一般式(A-9)の化合物はこれらに限定されるものではない。

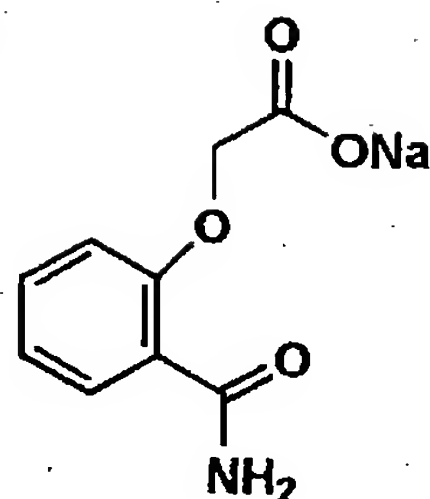
【0313】

【化27】

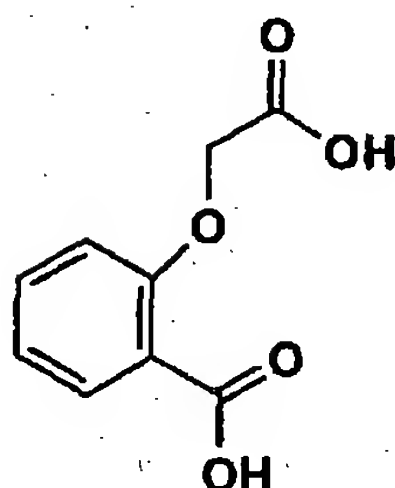
(11)



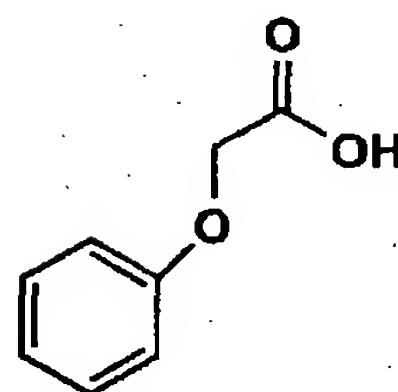
(12)



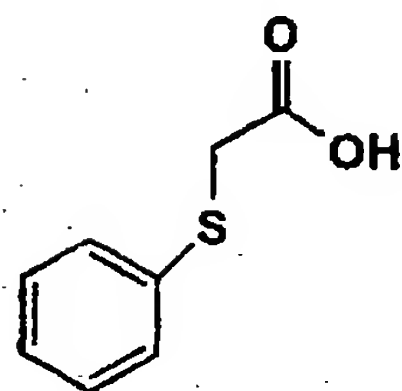
(13)



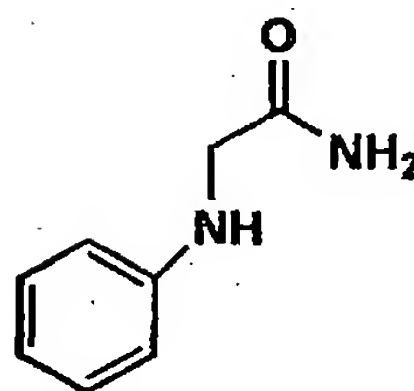
(14)



(15)



(16)



【0314】

本発明に用いる還元剤が芳香族性の水酸基（ $-OH$ ）を有する場合、特にビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （ R は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持た

ず、 $>N-R$ (R は H 以外の置換基)のようにブロックされている。)、ウレイド基(但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ (R は H 以外の置換基)のようにブロックされている。)を有する化合物である。

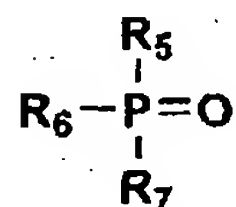
【0315】

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式(A-10)で表される化合物である。

【0316】

【化28】

一般式(A-10)



【0317】

一般式(A-10)において、 R_5 、 R_6 及び R_7 は各々独立にアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。 R_5 、 R_6 及び R_7 が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 t -オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

【0318】

R_5 、 R_6 及び R_7 で表されるアルキル基としては、炭素数1~20の直鎖、分

枝鎖、環状またはこれらの組み合わせの置換又は未置換のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などが挙げられる。アラルキル基の例としては、炭素数7～27のアラルキル基が好ましく、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などが挙げられる。

【0319】

アリール基としては、炭素数6～20の単環又は多環の置換又は未置換のアリール基が好ましく、フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～20の直鎖、分枝鎖、環状またはこれらの組み合わせの置換又は未置換のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては炭素数6～20のアリールオキシ基が好ましく、フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

【0320】

アミノ基としては炭素数0～20のアミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0321】

ヘテロ環基としては、N、OまたはS原子の少なくとも一つを含む3ないし10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環基中のヘテロ環の具体例と

しては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズセレナゾール、インドレニン、テトラザインデンなどが挙げられる。

【0322】

R_5 と R_6 、 R_6 と R_7 または R_5 と R_6 と R_7 は一緒になって、置換されていてもよい単環系または多環系炭化水素基を表すことができる。 $R_5 \sim R_7$ としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では $R_5 \sim R_7$ のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では $R_5 \sim R_7$ が同一の基である場合が好ましい。

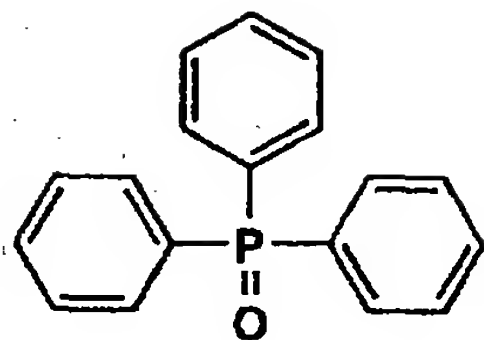
【0323】

一般式(A-10)の化合物の具体例としては例えば特開2002-90937の「0061」～「0064」に記載の化合物(II-1)～(II-40)が挙げられる。以下に具体例を示すが発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

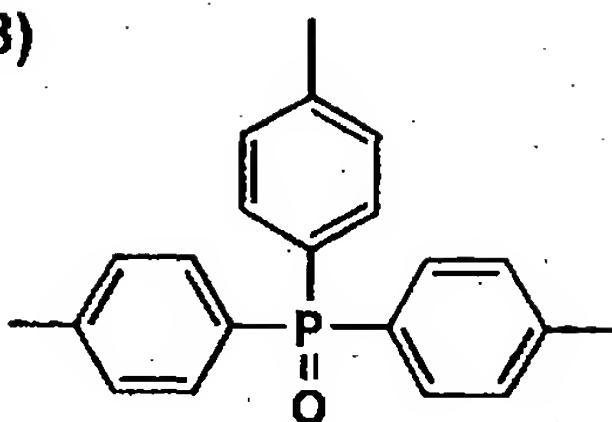
【0324】

【化 2 9】

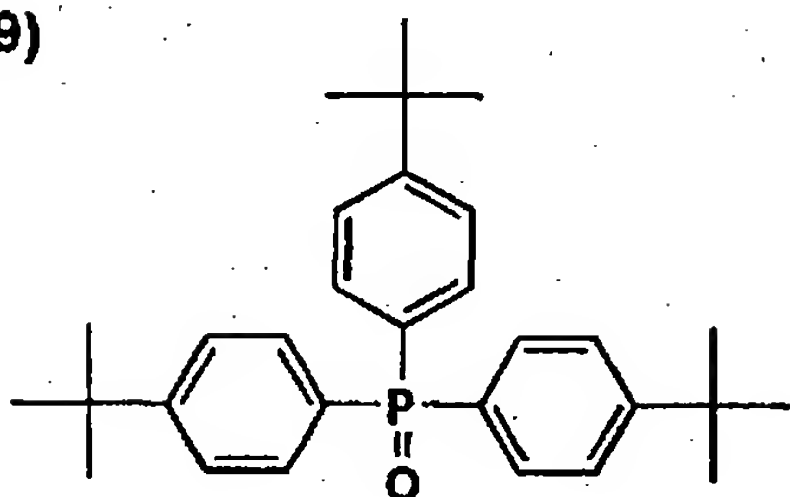
(17)



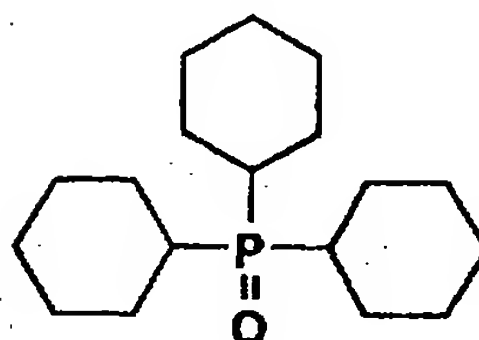
(18)



(19)



(20)



【 0 3 2 5 】

一般式 (A-10) で表される化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、熱現像感光材料中で使用することができる。一般式 (A-10) で表される化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と一般式 (A-10) で表される化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と一般式 (A-10) で表される化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。一般式 (A-10) で表される化合物は、還元剤に対して 1～200 モル% の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 10～150 モル% の範囲で、さらに好ましくは 30～100 モル% の範囲である。

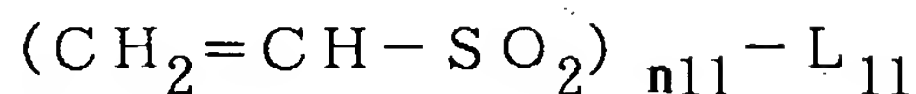
【 0 3 2 6 】

本発明ではビニルスルホン類 (一般式 (A-11)) 及び／又は β-ハロスル

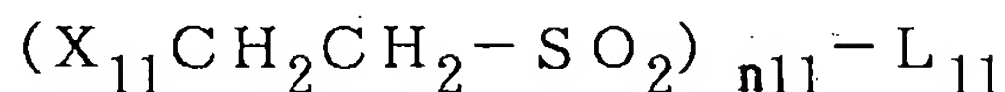
ホン類（一般式（A-12））をかぶり安定性向上のために好ましく使用することができ。

【0327】

一般式（A-11）



一般式（A-12）



式中、 X_{11} は塩素又は臭素のようなハロゲン原子を表し、 $n11$ は1、2、3、又は4を表し、 L_{11} は有機結合基を表す。この有機結合基は例えば炭素数20以下のアルキル、アルケン、アリアル、又は（例えば、この分野で種々知られているアルカリアル又はアラルキル又はアリアルアルキル基のような）アルキル及びアリアル基の混合でもよい。結合基の別な例は先に挙げたハロゲン化銀写真特許に見られる。

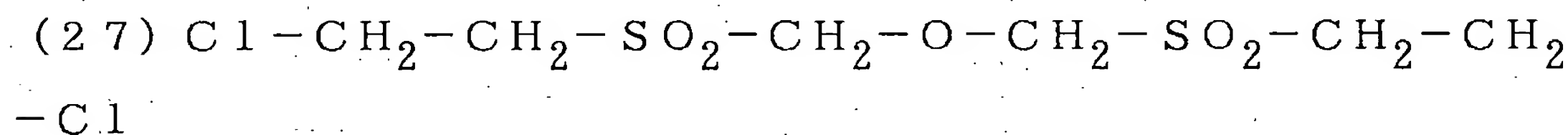
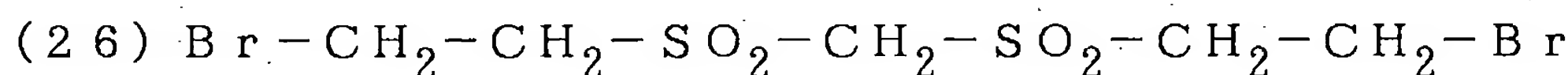
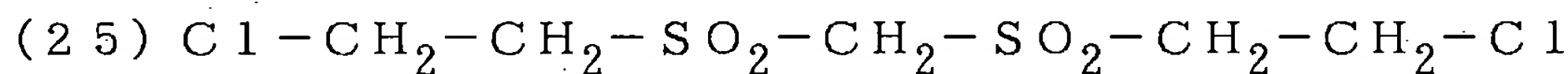
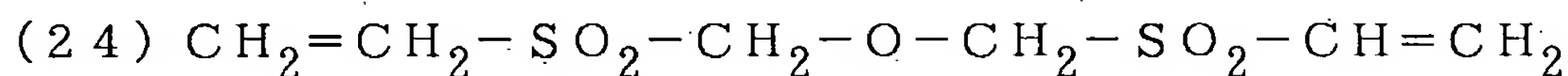
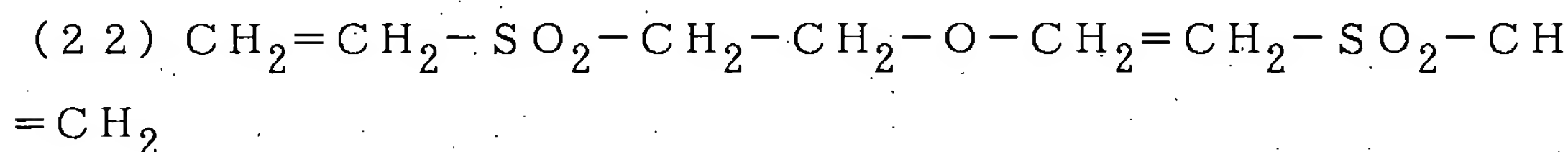
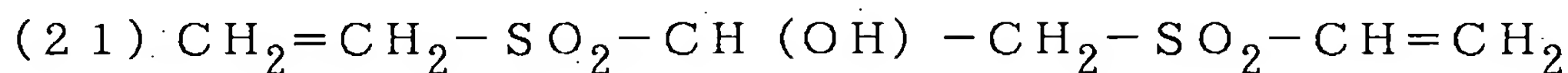
【0328】

アリアル環はハロゲン（例えば、Br, Cl）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル、アルコキシからなる群から選択される置換基を有してもよい。ここで、置換基を記載するのに「基」という用語を用いる場合は、この置換基上の置換が意図される。例えば、アルキル基には、エーテル基（例えば、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ）、ハロアルキル、ニトロアルキル、カルボキシアルキル、ヒドロキシアルキル、スルホアルキルなどが含まれる。他方、「アルキル」という用語には炭化水素のみが含まれる。非常に強力な電子吸引性または酸化性置換基のような活性成分と反応する置換基は、当然のことながら、不活性または無害でないとして排除される。

【0329】

ビニルスルホン類及びジビニルスルホン類は文献、例えば米国特許第2,994,611号、同第3,061,436号、同第3,132,945号、同第3,490,911号、同第3,527,807号、同第3,593,644号、同第3,642,486号、同第3,642,908号、同第3,839,042号、同第3,841,872号、同第3,957,882号、同第4,088

、495号、同第4、108、848号、同第4、137、082号、及び同第4、142、897号で公知である。これらはベルギー特許819、015号及び米国特許第4、173、481号でも記載されている。また具体的には特開平6-208192の「0013」に記載の化合物VS-1～VS-7、化合物HS-1～HS-5をあげることができる。本発明に用いる先のビニルスルホン及びβ-ハロスルホンかぶり防止剤の特定例を以下に列挙するが、本発明がこれらに限定されると解されるべきでない。



上記かぶり防止剤は一般に銀のモルに対して少なくとも0.001モル用いる。通常、その範囲は銀のモルに対して化合物は0.01～5モル、好ましくは銀のモルに対して化合物は0.02～0.6モルである。

【0330】

なお、上記の化合物の他に、本発明の熱現像感光材料中には、従来かぶり防止剤として知られている化合物が含まれてもよいが、上記の化合物と同様な反応活性種を生成することができる化合物であっても、かぶり防止機構が異なる化合物であってもよい。例えば、米国特許第3、589、903号、同4、546、075号、同4、452、885号、特開昭59-57234号、米国特許第3、874、946号、同4、756、999号、特開平9-288328号、同9-90550号に記載されている化合物が挙げられる。更に、その他のかぶり防止剤としては、米国特許第5、028、523号及び欧州特許第600、587号、同605、981号、同631、176号に開示されている化合物が挙げら

れる。

【 0 3 3 1 】

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、必要に応じて銀の色調を調整する色調剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有していることが好ましい。

【 0 3 3 2 】

本発明に用いられる好適な色調剤の例は、R D 1 7 0 2 9 号、米国特許第 4, 1 2 3, 2 8 2 号、同 3, 9 9 4, 7 3 2 号、同 3, 8 4 6, 1 3 6 号および同 4, 0 2 1, 2 4 9 号に開示されており、例えば、次のものがある。

【 0 3 3 3 】

イミド類（例えば、スクシンイミド、フタルイミド、ナフタールイミド、N-ヒドロキシー-1, 8-ナフタールイミド）；メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール）；フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩（例えば、フタラジノン、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジンとフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸）の組み合わせ；フタラジンとマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物）から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ等が挙げられる。特に好ましい色調剤としてはフタラジノン又はフタラジンとフタル酸類、フタル酸無水物類の組み合わせである。

【 0 3 3 4 】

本発明では熱現像処理装置でのフィルム搬送性や環境適性（生体内への蓄積性）を改良するために下記一般式（A-13）で表されるフッ素系界面活性剤が用いられる。

【 0 3 3 5 】

一般式（A-13） $(Rf - (L_1)_{n1})_p - (Y)_{m1} - (A)_q$

式中、 R_f はフッ素原子を含有する置換基を表し、 L_1 はフッ素原子を含有しない2価の連結基を表し、 Y はフッ素原子を有さない2価～4価の連結基を表し、 A はアニオン基またはその塩基を表し、 n_1 、 m_1 は0または1の整数を表し、 p は1～3の整数を表し、 q は1～3の整数を表す。ただし、 q が1の時は n_1 と m_1 は同時に0ではない。

【0336】

一般式 (A-13) において、 R_f はフッ素原子を含有する置換基を表すが、該フッ素原子を含有する置換基としては例えば、炭素数1～25のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基およびオクタデシル基等）またはアルケニル基（例えば、プロペニル基、ブテニル基、ノネニル基およびドデセニル基等）等が挙げられる。

【0337】

L_1 はフッ素原子を有さない2価の連結基を表すが、該フッ素原子を有さない2価の連結基としては例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、ブチレン基等）、アルキレンオキシ基（メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、ブチレンオキシ基等）、オキシアルキレン基（例えば、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシブチレン基等）、オキシアルキレンオキシ基（例えば、オキシメチレンオキシ基、オキシエチレンオキシ基、オキシエチレンオキシエチレンオキシ基等）、フェニレン基、オキシフェニレン基、フェニルオキシ基、オキシフェニルオキシ基またはこれらの基を組み合わせた基等が挙げられる。

【0338】

A はアニオン基またはその塩基を表すが、例えば、カルボン酸基またはその塩基（ナトリウム塩、カリウム塩およびリチウム塩）、スルホン酸基またはその塩基（ナトリウム塩、カリウム塩およびリチウム塩）および燐酸基またはその塩基（ナトリウム塩およびカリウム塩等）等が挙げられる。

【0339】

Y_1 はフッ素原子を有さない3価または4価の連結基を表すが、例えば、フッ素原子を有さない3価または4価の連結基で炭素原子または窒素原子を中心にして構成される原子群が挙げられる。 n_1 は0または1の整数を表すが、1である

のが好ましい。

【0340】

一般式 (A-13) で表されるフッ素系界面活性剤は、フッ素原子を導入した炭素数 1～25 のアルキル化合物 (例えば、トリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基およびパーフロロオクタデシル基等を有する化合物) およびアルケニル化合物 (例えば、パーフロロヘキセニル基およびパーフロロノネニル基等) と、それぞれフッ素原子を導入していない 3 価～6 価のアルカノール化合物、水酸基を 3～4 個有する芳香族化合物またはヘテロ化合物との付加反応や縮合反応によって得られた化合物 (一部 R_f 化されたアルカノール化合物) に、更に例えば硫酸エステル化等によりアニオン基 (A) を導入することにより得ることができる。

【0341】

上記 3～6 価のアルカノール化合物としては、グリセリン、ペンタエリスリトール、2-メチル-2-ヒドロキシメチル 1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンテン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 1, 1-トリス (ヒドロキシメチル) プロパン、2, 2-ビス (ブタノール) -3、脂肪族トリオール、テトラメチロールメタン、D-ソルビトール、キシリトール、D-マンニトール等が挙げられる。

【0342】

また、上記水酸基を 3～4 個有する芳香族化合物およびヘテロ化合物としては、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンおよび 2, 4, 6-トリヒドロキシピリジン等が挙げられる。

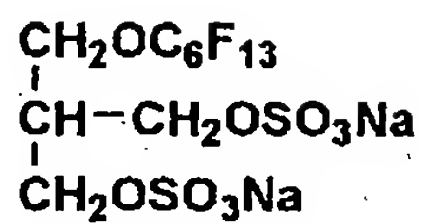
【0343】

以下に、一般式 (A-13) で表されるフッ素系界面活性剤の好ましい具体的化合物を示す。

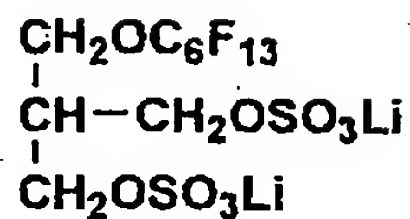
【0344】

【化 3 0】

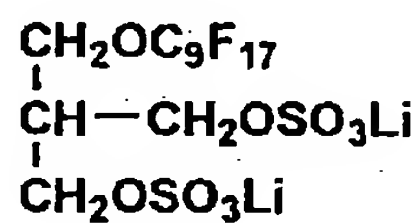
SF-1



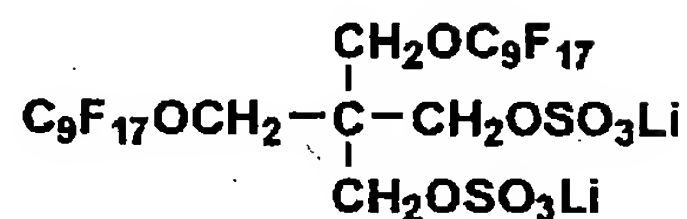
SF-2



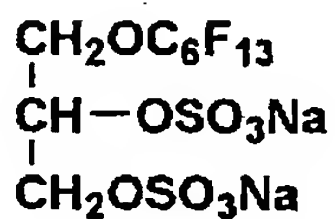
SF-3



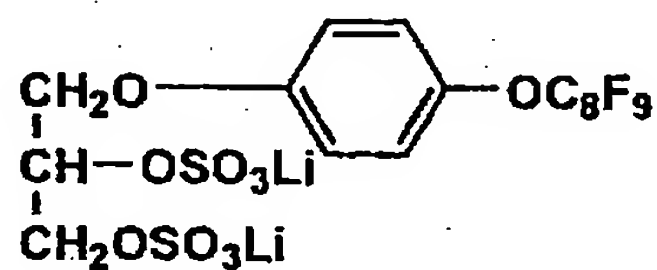
SF-4



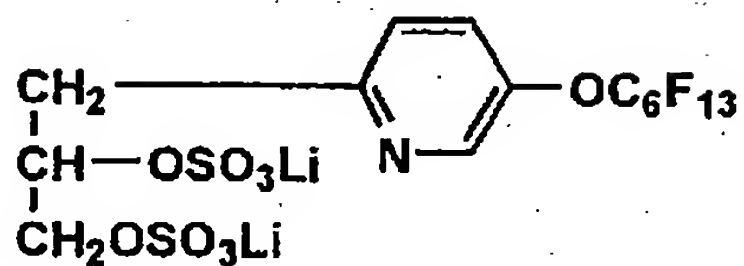
SF-5



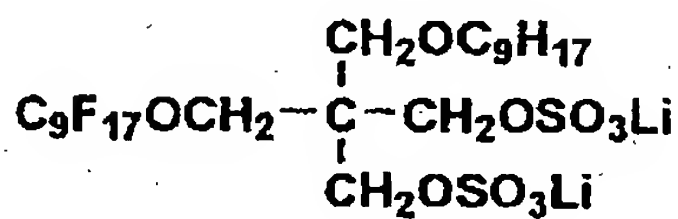
SF-6



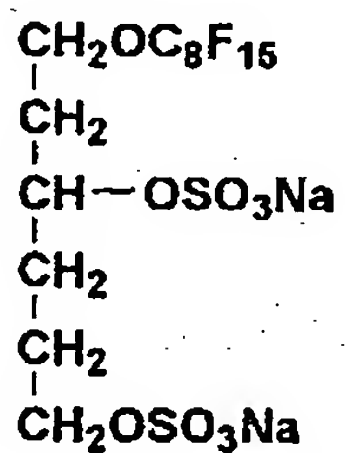
SF-7



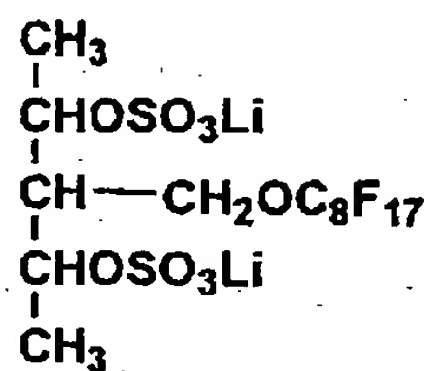
SF-8



SF-9



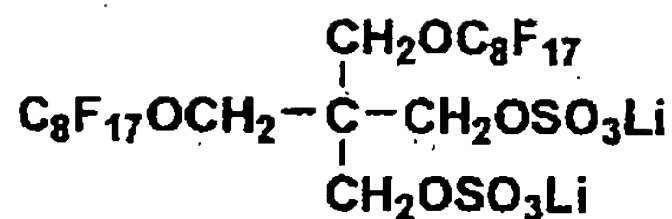
SF-10



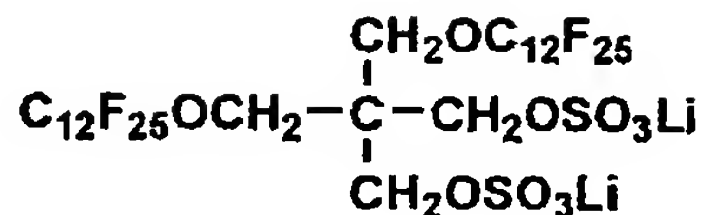
【 0 3 4 5】

【化 3 1】

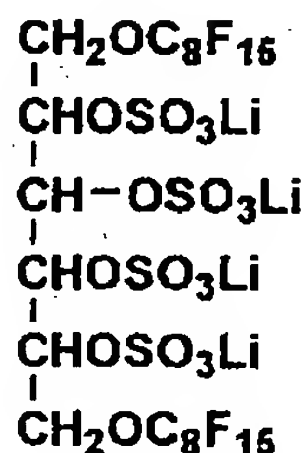
SF-11



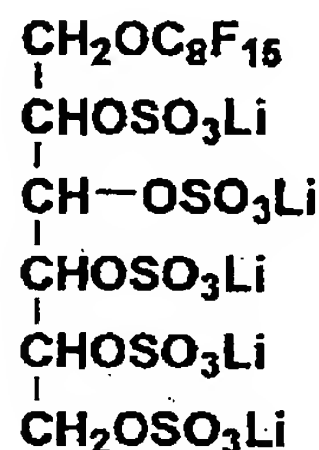
SF-12



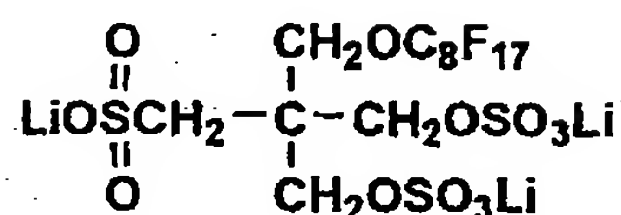
SF-13



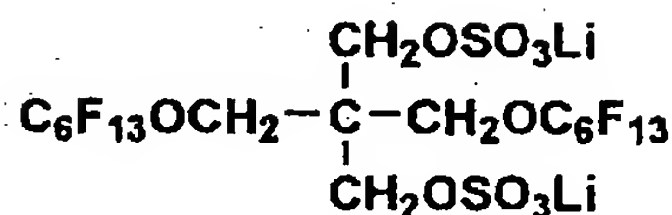
SF-14



SF-15



SF-16



【0 3 4 6】

本発明の一般式（A-13）で表されるフッ素系界面活性剤を塗布液に添加する方法としては公知の添加法に従って添加することができる。即ち、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等の極性溶媒等に溶解して添加することができる。又、サンドミル分散やジェットミル分散、超音波分散やホモジナイザー分散により1 μm以下の微粒子にして水や有機溶媒に分散して添加することもできる。微粒子分散技術については多くの技術が開示されているが、これらに準じて分散することができる。一般式（A-13）で表されるフッ素系界面活性剤は、最外層の保護層に添加することが好ましい。

【0 3 4 7】

本発明の一般式 (A-13) で表されるフッ素系界面活性剤の添加量は 1 m^2 当たり $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが特に好ましい。前者の範囲未満では、帯電特性が得られず、前者の範囲を越えると、湿度依存性が大きく高湿下の保存性が劣化する。

【0348】

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層を有する側の最表面に含まれるマット剤の平均粒径を L_e (μm)、バックコート層を有する側の最表面に含まれるマット剤の平均粒径を L_b (μm) とするとき L_b/L_e が 1.5 以上 10 以下であることが好ましい。 L_b/L_e をこの範囲とすることで熱現像時の濃度むらを改良することができる。

【0349】

本発明においては、熱現像感光材料の表面層に（画像形成層側、又支持体をはさみ画像形成層の反対側に非感光層を設けた場合にも）、本発明の目的、また表面粗さをコントロールする等のためにマット剤として有機または無機の粉末を用いることが好ましい。本発明において用いられる粉末としては、モース硬度が 5 以上の粉末を用いることが好ましい。粉末としては公知の無機質粉末や有機質粉末を適宜選択して使用することができる。無機質粉末としては、例えば、酸化チタン、窒化ホウ素、 SnO_2 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 SiC 、酸化セリウム、コランダム、人造ダイヤモンド、ザクロ石、ガーネット、マイカ、ケイ石、窒化ケイ素、炭化ケイ素等を挙げることができる。有機質粉末としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、テフロン (R) 等の粉末を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、 SiO_2 、酸化チタン、硫酸バリウム、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Cr_2O_3 、マイカ等の無機粉末等であり、その中でも、 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が好ましく、特に好ましいのは SiO_2 である。

【0350】

本発明において、前記粉末が、 Si 化合物及び／又は Al 化合物により表面処理されていることが好ましい。かかる表面処理のなされた粉末を用いると最上層の表面状態を良好にすることができる。前記 Si 及び／又は Al の含有量として

は、前記粉末に対して、Siが0.1～10質量%、Alが0.1～10質量%であるのが好ましく、より好ましくはSiが0.1～5質量%、Alが0.1～5質量%であり、Siが0.1～2質量%、Alが0.1～2質量%であるのが特に好ましい。又、Si、Alの質量比が $Si < Al$ であるのがよい。表面処理に関しては特開平2-83219号に記載された方法により行うことができる。なお、本発明における粉末の平均粒径とは、球状粉末においてはその平均直径を、針状粉末においてはその平均長軸長を、板状粉末においてはその板状面の最大の対角線の長さの平均値をそれぞれ意味し、電子顕微鏡による測定から容易に求めることができる。

【0351】

上記の有機または無機粉末は、平均粒径が0.5～10 μm であることが好ましく、更に好ましくは1.0～8.0 μm である。

【0352】

感光層側の最外層に含まれる有機または無機粉末の平均粒径は通常0.5～8.0 μm 、好ましくは1.0～6.0 μm であり、より好ましくは2.0～5.0 μm である。添加量は最外層に用いられるバインダー量（硬化剤についてはバインダー量に含む）に対して通常1.0～20質量%であり、好ましくは2.0～15質量%であり、より好ましくは3.0～10質量%である。支持体をはさんで感光層側とは反対側の最外層に含まれる有機または無機粉末の平均粒径は、通常2.0～15.0 μm 、好ましくは3.0～12.0 μm であり、より好ましくは4.0～10.0 μm である。添加量は最外層に用いられるバインダー量（硬化剤についてはバインダー量に含む）に対して通常0.2～10質量%であり、好ましくは0.4～7質量%であり、より好ましくは0.6～5質量%である。

【0353】

又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に、好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となる粉末である。

【0354】

ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

$$\{ (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \} \times 100$$

有機または無機粉末の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前に有機または無機粉末を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類の粉末を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【 0 3 5 5 】

本発明に係る熱現像感光材料に用いる支持体の素材としては各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属（例えばアルミニウム）等が挙げられるが、情報記録材料としての取り扱い上は可撓性のあるシート又はロールに加工できるものが好適である。従って本発明の熱現像感光材料における支持体としては、プラスチックフィルム（例えば、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルム又はポリカーボネートフィルム等）が好ましく、本発明においては2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては50～300 μm 程度、好ましくは70～180 μm である。

【 0 3 5 6 】

本発明においては、帯電性を改良するために金属酸化物および／または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは、バックング層または感光性層側の表面保護層、下引層などに含まれる。本発明においては、米国特許第5, 244, 773号カラム14～20に記載された導電性化合物などが好ましく用いられる。

【 0 3 5 7 】

なかでも本発明では、バックング層側の表面保護層に導電性金属酸化物を含有することが好ましい。このことで、更に本発明の効果（特には熱現像処理時の搬送性）を高められることがわかった。ここで、導電性金属酸化物とは、結晶性の金属酸化物粒子であり、酸素欠陥を含むもの及び用いられる金属酸化物に対して

ドナーを形成する異種原子を少量含むもの等は一般的に言って導電性が高いので特に好ましく、特に後者はハロゲン化銀乳剤にかぶりを与えないので特に好ましい。金属酸化物の例として ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 等、あるいはこれらの複合酸化物がよく、特に ZnO 、 TiO_2 及び SnO_2 が好ましい。異種原子を含む例としては、例えば ZnO に対しては Al 、 In 等の添加、 SnO_2 に対しては Sb 、 Nb 、 P 、ハロゲン元素等の添加、また TiO_2 に対しては Nb 、 Ta 等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は 0.01～30 モル% の範囲が好ましいが、0.1～10 モル% であれば特に好ましい。更に又、微粒子分散性、透明性改良のために、微粒子作製時にケイ素化合物を添加してもよい。本発明に用いられる金属酸化物微粒子は導電性を有しており、その体積抵抗率は $10^7 \Omega \cdot cm$ 以下、特に $10^5 \Omega \cdot cm$ 以下である。これらの酸化物については特開昭 56-143431 号、同 56-120519 号、同 58-62647 号などに記載されている。更に又、特公昭 59-6235 号に記載のごとく、他の結晶性金属酸化物粒子あるいは繊維状物（例えば酸化チタン）に上記の金属酸化物を付着させた導電性素材を使用してもよい。

【0358】

利用できる粒子サイズは $1 \mu m$ 以下が好ましいが、 $0.5 \mu m$ 以下であると分散後の安定性が良く使用し易い。また光散乱性をできるだけ小さくする為に、 $0.3 \mu m$ 以下の導電性粒子を利用すると透明感光材料を形成することが可能となり大変好ましい。又、導電性金属酸化物が針状あるいは繊維状の場合はその長さは $30 \mu m$ 以下で直径が $1 \mu m$ 以下が好ましく、特に好ましいのは長さが $10 \mu m$ 以下で直径 $0.3 \mu m$ 以下であり長さ／直径比が 3 以上である。なお、 SnO_2 としては、石原産業（株）より市販されており、SNS10M、SN-100P、SN-100D、FSS10M などを用いることができる。

【0359】

本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも 1 層の感光層である画像形成層を有している。支持体の上に画像形成層のみを形成してもよいが、画像形成層の上に少なくとも一層の非感光層を形成するのが好ましい。例えば画像形成層の

上には保護層が、画像形成層を保護する目的で設けられることが好ましく、又支持体の反対の面には熱現像材料間の、或いは熱現像材料ロールにおいてくっつきを防止する為に、バックコート層が設けられる。これらの保護層やバックコート層に用いるバインダーとしては画像形成層よりもガラス転位点が高く、擦り傷や、変形の生じにくいポリマー、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが、前記のバインダーのなかから選ばれる。

【 0 3 6 0 】

なお、階調調整等のために、画像形成層を支持体の一方の側に 2 層以上又は支持体の両側に 1 層以上設置してもよい。

【 0 3 6 1 】

本発明に係る熱現像感光材料においては、画像形成層を透過する光の量または波長分布を制御するために画像形成層と同じ側または反対の側にフィルター層を形成するか、画像形成層に染料又は顔料を含有させることが好ましい。

【 0 3 6 2 】

本発明において用いられる染料としては、熱現像材料の感色性に応じて種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。

【 0 3 6 3 】

例えば、本発明に係る熱現像材料を赤外光による画像記録材料とする場合には、特開 2 0 0 1 - 8 3 6 5 5 に開示されているようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料（本公報ではチオピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ）及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料（本公報ではピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ）、又スクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、又はピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。

【 0 3 6 4 】

尚、スクアリリウム核を有する化合物とは、分子構造中に 1 - シクロブテン - 2 - ヒドロキシ - 4 - オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは分子構造中に 1 - シクロペンテン - 2 - ヒドロキシ - 4, 5 - ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシ基は解離していてもよい。以下本明細書ではこれらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料とよぶ。なお、染料と

しては特開平8-201959号の化合物も好ましい。

【0365】

本発明の熱現像感光材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解又は分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成されることが好ましい。ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（例えば感光層、保護層）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に各層個別に塗布、乾燥の繰り返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成しうることを意味する。即ち、下層中の全溶剤の残存量が70質量%以下となる前に、上層を設けることである。

【0366】

各構成層を複数同時に重層塗布する方法には特に制限はなく、例えばバーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアナイフ法、ホッパー塗布法、エクストリュージョン塗布法などの公知の方法を用いることができる。これらのうちより好ましくはエクストリュージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。該エクストリュージョン塗布法はスライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。この塗布方法は感光層を有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きとともに塗布する場合についても同様である。熱現像材料における同時重層塗布方法に関しては、特開2000-15173に詳細な記載がある。

【0367】

なお、本発明において、塗布銀量は、熱現像感光材料の目的に応じた適量を選ぶことが好ましいが、医療用画像を目的とする場合には、 0.3 g/m^2 以上、 1.5 g/m^2 以下が好ましく、 0.5 g/m^2 以上、 1.5 g/m^2 以下がより好ましい。当該塗布銀量の内、ハロゲン化銀に由来するものは全銀量に対して2～18%を占めることが好ましい、更には、5～15%が好ましい。

【0368】

また、本発明において、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子の塗布密度は 1×10^{14} 個/ m^2 以上、 1×10^{18} 個/ m^2 以下が好ましい。更には、 1×10^{15} 個/ m^2 以上、 1×10^{17} 個/ m^2 以下が好ましい。

【 0 3 6 9 】

更に、前記の非感光性長鎖脂肪族カルボン酸銀の塗布密度は、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子1個当たり、 $1 \times 10^{-17}\text{g}$ 以上、 $1 \times 10^{-15}\text{g}$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^{-16}\text{g}$ 以上、 $1 \times 10^{-14}\text{g}$ 以下がより好ましい。

【 0 3 7 0 】

上記のような範囲内の条件において塗布した場合には、一定塗布銀量当たりの銀画像の光学的最高濃度、即ち、銀被覆量（カバーリング・パワー）及び銀画像の色調等の観点から好ましい結果が得られる。

【 0 3 7 1 】

本発明においては、熱現像感光材料が、現像時に溶剤を $5 \sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲で含有していることが好ましい。 $100 \sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ であるように調整することがより好ましい。それにより、高感度、低かぶり、最高濃度の高い熱現像感光材料となる。

【 0 3 7 2 】

溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、イソホロン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、i-プロピルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類；i-プロピルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；塩化メチレン、ジクロルベンゼン等の塩化物類；炭化水素類等が挙げられる。その他、水、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、トルイジン、テトラヒドロフラン、酢酸等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。又、これらの溶剤は、単独、又は数種類組み合わせ用いることができる。

【 0 3 7 3 】

尚、熱現像感光材料中の上記溶剤の含有量は塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変化によって調整できる。又、当該溶剤の含有量は、含有させ

た溶剤を検出するために適した条件下におけるガスクロマトグラフィーで測定できる。

【 0 3 7 4 】

本発明の熱現像感光材料を保存する場合は、経時での濃度変化やかぶり発生を防止するため、包装体に収納して保存することが好ましい。包装体内の空隙率は 0. 0 1 ~ 1 0 %、好ましくは 0. 0 2 ~ 5 % とするのがよく、窒素封入を行って包装体内の窒素分圧を 8 0 % 以上、好ましくは 9 0 % 以上とするのがよい。

【 0 3 7 5 】

本発明の熱現像感光材料は、画像記録する際にレーザ光を用いるのが普通である。本発明の熱現像感光材料の露光は、当該材料に付与した感色性に対し適切な光源を用いることが望ましい。例えば、当該材料を赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザパワーがハイパワーであることや、熱現像感光材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザ (7 8 0 n m、8 2 0 n m) がより好ましく用いられる。

【 0 3 7 6 】

本発明において、露光はレーザ走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。例えば、第 1 の好ましい方法として、感光材料の露光面と走査レーザ光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いる方法が挙げられる。

【 0 3 7 7 】

ここで、「実質的に垂直になることがない」とはレーザ光走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは 5 5 度以上 8 8 度以下、より好ましくは 6 0 度以上 8 6 度以下、更に好ましくは 6 5 度以上 8 4 度以下、最も好ましくは 7 0 度以上 8 2 度以下であることをいう。

【 0 3 7 8 】

レーザ光が、感光材料に走査されときの感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは 2 0 0 μ m 以下、より好ましくは 1 0 0 μ m 以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザ光入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。なお、ビームスポット直径の下限は 1 0 μ m である。このよ

うなレーザ走査露光を行うことにより干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることができる。

【 0 3 7 9 】

また、第2の方法として、本発明における露光は縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行うことも好ましい。縦単一モードの走査レーザ光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

【 0 3 8 0 】

縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳をかける、などの方法がよい。なお、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5 nm以上、好ましくは10 nm以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60 nm程度である。

【 0 3 8 1 】

更に、第3の態様としては、2本以上のレーザ光を用いて、走査露光により画像を形成することも好ましい。

【 0 3 8 2 】

このような複数本のレーザ光を利用した画像記録方法としては、高解像度化、高速化の要求から1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むレーザプリンタやデジタル複写機の画像書込み手段で使用されている技術であり、例えば、特開昭60-166916号等により知られている。これは、光源ユニットから放射されたレーザ光をポリゴンミラーで偏向走査し、 $f\theta$ レンズ等を介して感光体上に結像する方法であり、これはレーザイメージャなどと原理的に同じレーザ走査光学装置である。

【 0 3 8 3 】

レーザプリンタやデジタル複写機の画像書込み手段における感光体上へのレーザ光の結像は、1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むという用途から、一つのレーザ光の結像位置から1ライン分ずらして次のレーザ光が結像されている。具体的には、二つの光ビームは互いに副走査方向に像面上で数10 μm オーダーの間隔で近接しており、印字密度が400 dpi (dpiとは1インチ、即ち2.54 cm当たりのドット数を表す) で2ビームの副走査方向ピッチは63.

5 μ m、600 dpi で 42.3 μ m である。このような、副走査方向に解像度分ずらした方法とは異なり、本発明では同一の場所に 2 本以上のレーザを入射角を変え露光面に集光させ画像形成することが好ましい。この際、通常の 1 本のレーザ光（波長 λ [nm]）で書き込む場合の露光面での露光エネルギーが E であり、露光に使用する N 本のレーザ光が同一波長（波長 λ [nm]）、同一露光エネルギー（ E_n ）である場合に、 $0.9 \times E \leq E_n \times N \leq 1.1 \times E$ の範囲にするのが好ましい。このようにすることにより、露光面ではエネルギーは確保されるが、それぞれのレーザ光の画像形成層への反射は、レーザの露光エネルギーが低いため低減され、ひいては干渉縞の発生が抑えられる。

【0384】

なお、上述では複数本のレーザ光の波長を λ と同一のものを使用したか、波長の異なるものを用いてもよい。この場合には、 λ [nm] に対して $(\lambda - 30) < \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n \leq (\lambda + 30)$ の範囲にするのが好ましい。

【0385】

なお、上述した第 1、第 2 及び第 3 の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ；He-Neレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、CO₂レーザ、COレーザ、He-Cdレーザ、N₂レーザ、エキシマーレーザ等の気体レーザ；InGaPレーザ、AlGaAsレーザ、GaAsPレーザ、InGaAsレーザ、InAsPレーザ、CdSnP₂レーザ、GaSbレーザ等の半導体レーザ；化学レーザ、色素レーザ等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でもメンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が 600～1200 nm の半導体レーザによるレーザ光を用いるのが好ましい。なお、レーザ・イメージャやレーザ・イメージセッタで使用するレーザ光において、熱現像材料に走査されるときに該材料露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として 5～75 μ m、長軸径として 5～100 μ m の範囲であり、レーザ光走査速度は熱現像材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、熱現像感光材料毎に最適な値に設定することができる。

【0386】

本発明でいう熱現像処理装置は、構成としては、フィルムトレイで代表されるフィルム供給部、レーザ画像記録部、熱現像感光材料の全面に均一で安定した熱を供給する熱現像部、フィルム供給部からレーザ記録を経て、熱現像により画像形成された熱現像感光材料を装置外に排出するまでの搬送部から構成される。この態様の熱現像処理装置の具体例は図 1 に示すものである。

【 0 3 8 7 】

熱現像装置 1 0 0 は、シート状の熱現像感光材料（フォトサーモグラフィックエレメント又は単にフィルムともいう）を 1 枚ずつ給送する給送部 1 1 0、給送されたフィルム F を露光する露光部 1 2 0、露光されたフィルム F を現像する現像部 1 3 0、現像を停止させる冷却部 1 5 0 と集積部 1 6 0 とを有し、給送部からフィルム F を供給するための供給ローラ対 1 4 0、現像部にフィルムを送るための供給ローラ対 1 4 4、各部間でフィルム F を円滑に移送するための搬送ローラ対 1 4 1、1 4 2、1 4 3、1 4 5 等複数のローラ対からなっている。熱現像部はフィルム F を現像する加熱手段として、外周にほぼ密着して保持しつつ加熱可能な複数の対向ローラ 2 を有するヒートドラム 1 と現像したフィルム F を剥離し冷却部に送るための剥離爪 6 等からなる。

【 0 3 8 8 】

なお、熱現像感光材料の搬送速度は $10 \sim 200 \text{ mm/sec}$ が好ましい範囲である。

【 0 3 8 9 】

本発明の熱現像感光材料の現像条件は、使用する機器、装置、あるいは手段に依存して変化するが、典型的には、適した高温において像様に露光した熱現像材料を加熱することにより現像を行うものである。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（約 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ）で、十分な時間（一般には約 1 秒～約 2 分間）、熱現像材料を加熱することにより現像される。

【 0 3 9 0 】

加熱温度が 80°C 未満では、短時間に十分な画像濃度が得られず、又、 200°C を越えると、バインダーが溶融し、ローラへの転写など画像そのものだけでなく搬送性や現像機等へも悪影響を及ぼす。加熱することで有機銀塩（酸化剤とし

て機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の供給を一切行わないで進行する。

【 0 3 9 1 】

加熱する機器、装置あるいは手段としては、例えば、ホットプレート、アイロン、ホットローラ、炭素又は白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段等で行ってよい。より好ましくは、保護層の設けられた熱現像材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理することが、均一な加熱を行う上で、また、熱効率、作業性等の観点から好ましく、保護層を有する側の面をヒートローラに接触させながら搬送し、加熱処理して現像することが好ましい。

【 0 3 9 2 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

【 0 3 9 3 】

実施例 1

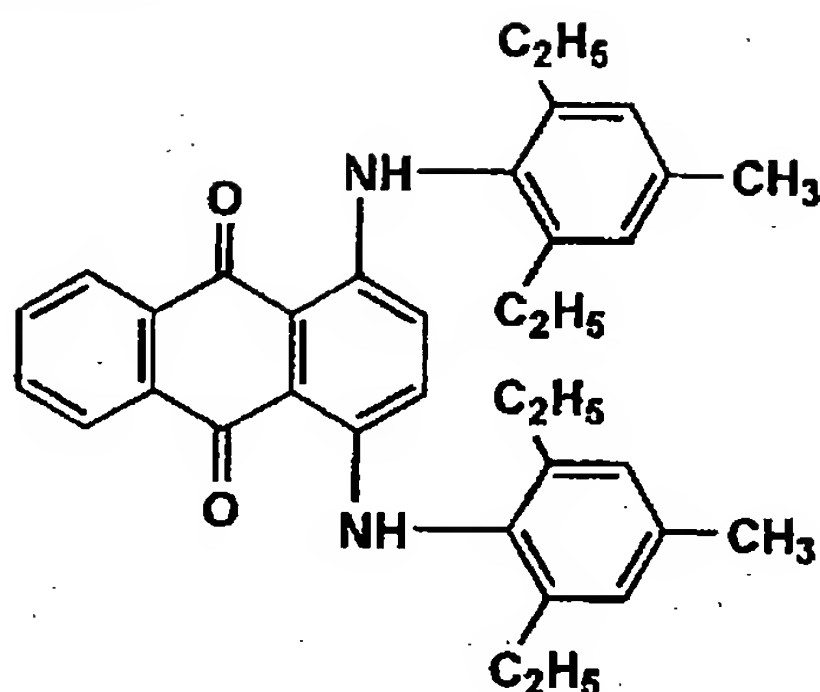
《下引済み写真用支持体の作製》

市販の 2 軸延伸熱固定済みの厚さ $175\ \mu\text{m}$ の、光学濃度で 0.170 (コニカ株式会社製デンストメータ PDA-65 にて測定) に青色染料で青色着色した PET フィルムの両面に $8\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{分}$ のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液 a-1 を乾燥膜厚 $0.8\ \mu\text{m}$ になるように塗設し乾燥させて下引層 A-1 とし、また反対側の面に下記下引塗布液 b-1 を乾燥膜厚 $0.8\ \mu\text{m}$ になるように塗設し乾燥させて下引層 B-1 とした。

【 0 3 9 4 】

【化 3 2】

青色染料



【0 3 9 5】

《下引塗布液 a - 1》

ブチルアクリレート (30 質量%)

t-ブチルアクリレート (20 質量%)

スチレン (25 質量%)

2-ヒドロキシエチルアクリレート (25 質量%)

の共重合体ラテックス液 (固形分 30%)

270 g

(C-1)

0.6 g

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

0.8 g

水で 1 L に仕上げる

《下引塗布液 b - 1》

ブチルアクリレート (40 質量%)

スチレン (20 質量%)

グリシジルアクリレート (40 質量%)

の共重合体ラテックス液 (固形分 30%)

270 g

(C-1)

0.6 g

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

0.8 g

水で 1 L に仕上げる。

【0396】

引き続き、下引層 A-1 及び下引層 B-1 の上表面に、 8 W/m^2 ・分のコロナ放電を施し、下引層 A-1 の上には、下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚 0.1 μm になる様に下引上層 A-2 として、下引層 B-1 の上には下記下引上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚 0.4 μm になる様に帯電防止機能をもつ下引上層 B-2 として塗設した。

【0397】

《下引上層塗布液 a-2》

ゼラチン	0.4 g/m ² になる質量
(C-1)	0.2 g
(C-2)	0.2 g
(C-3)	0.1 g
シリカ粒子 (平均粒径 3 μm)	0.1 g

水で 1 L に仕上げる

《下引上層塗布液 b-2》

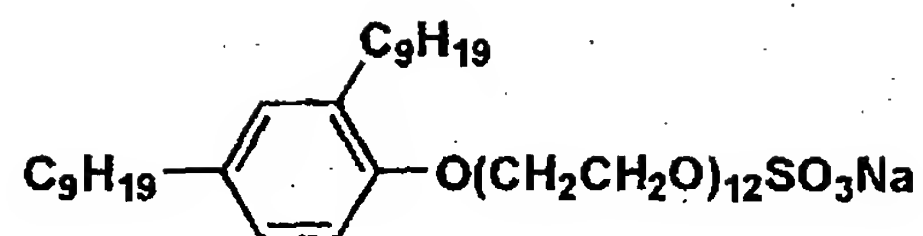
Sb ドープされた SnO_2 (SNS10M; 石原産業 (株) 製)	60 g
(C-4) を成分とするラテックス液 (固形分 20%)	80 g
硫酸アンモニウム	0.5 g
(C-5)	12 g
ポリエチレングリコール (質量平均分子量 600)	6 g

水で 1 L に仕上げる。

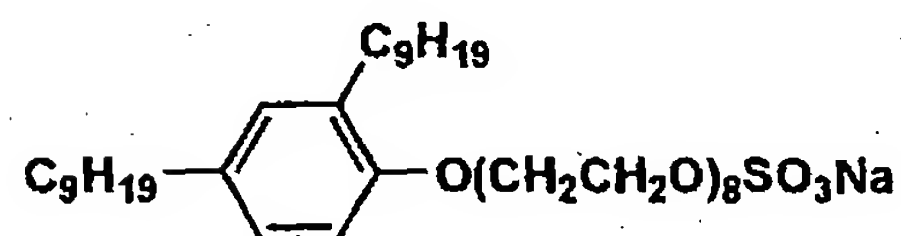
【0398】

【化 3 3】

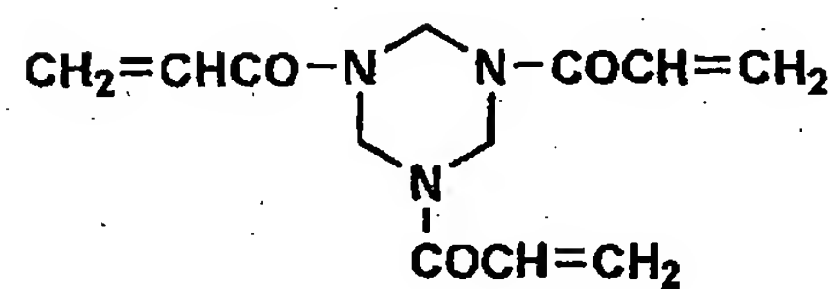
(C-1)



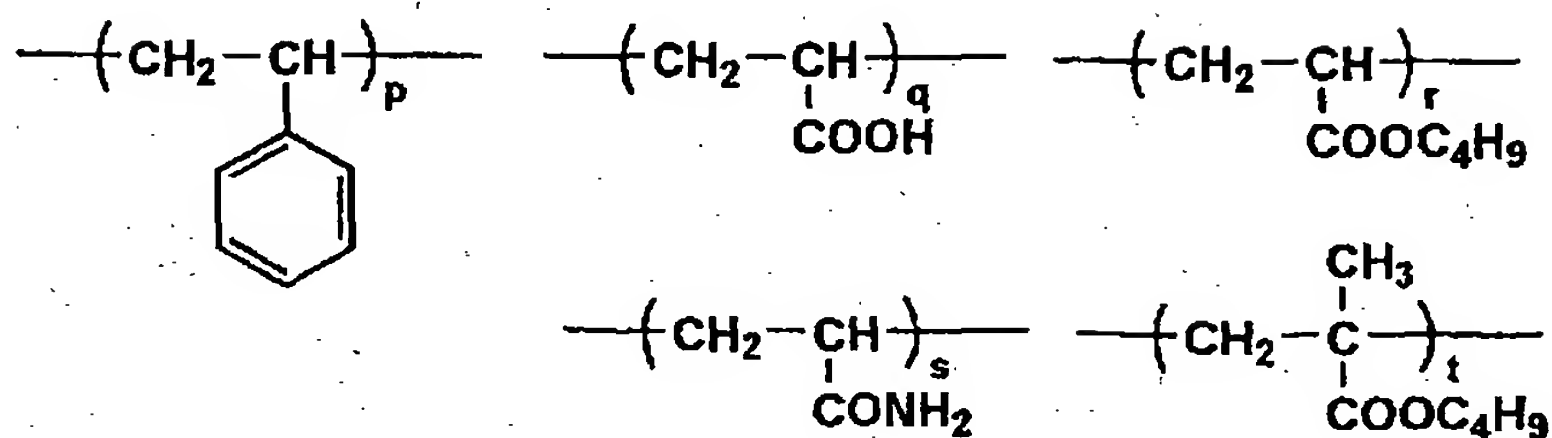
(C-2)



(C-3)



(C-4)

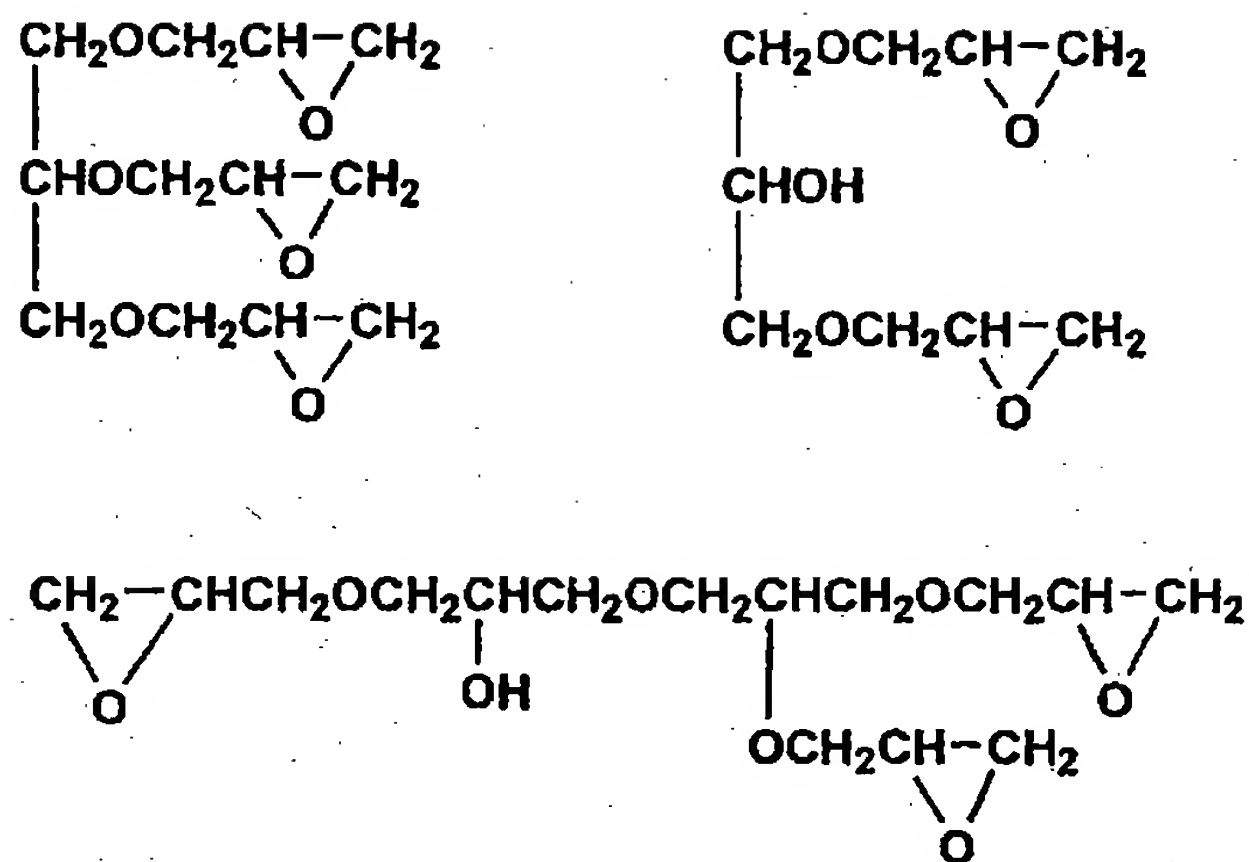


$p:q:r:s:t=40:5:10:5:40$ (質量比)

【0 3 9 9】

【化 3 4】

(C-5)



の 3 種の混合物

【0400】

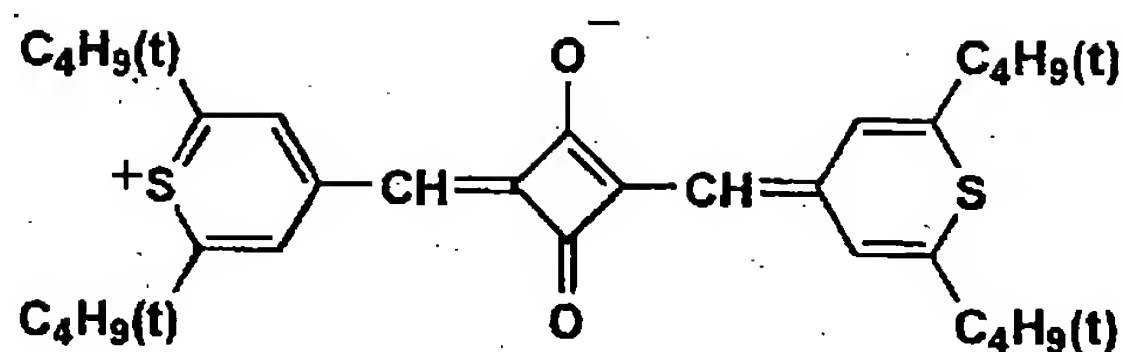
《バックコート層塗布液の調製》

メチルエチルケトン (MEK) 830 g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社、CAB 381-20) 84.2 g およびポリエステル樹脂 (Bostic 社、Vitel PE 2200B) 4.5 g を添加し溶解した。次に、溶解した液に 0.30 g の赤外染料 1 を添加し、更にメタノール 43.2 g に溶解した F 系界面活性剤 (旭硝子社、サーフロン KH40) 4.5 g と F 系界面活性剤 (大日本インキ社、メガファック F120K) 2.3 g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。次にオレイルオレートの 2.5 g を添加した。最後に、メチルエチルケトンに 1 質量% の濃度でディゾルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ (W. R. Grace 社、シロイド 64X6000) を 75 g 添加、攪拌しバックコート層塗布液を調製した。

【0401】

【化 35】

赤外染料1



【0402】

《バックコート層保護層（表面保護層）塗布液の調製》

セルロースアセテートブチレート（10%メチルエチルケトン溶液）

1.5 g

単分散度15%単分散シリカ（平均粒径：8 μm）

0.03

（シリカ全質量の1質量%のアルミニウムで表面処理）

 $C_8F_{17}(CH_2CH_2O)_{12}C_8F_{17}$

0.05 g

フッ素系界面活性剤（SF-3）

0.01 g

ステアリン酸

0.1 g

オレイルオレート

0.1 g

α-アルミナ（モース硬度9）

0.1 g

《感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製》

（A1）

フェニルカルバモイル化ゼラチン

88.3 g

化合物（A）（10%メタノール水溶液）

10 ml

臭化カリウム

0.32 g

水で5429 mlに仕上げる

（B1）

0.67モル/L硝酸銀水溶液

2635 ml

(C1)

臭化カリウム 51.55 g

沃化カリウム 1.47 g

水で 660 ml に仕上げる

(D1)

臭化カリウム 154.9 g

沃化カリウム 4.41 g

塩化イリジウム (1% 溶液) 0.93 ml

水で 1982 ml に仕上げる

(E1)

0.4 モル/L 臭化カリウム水溶液 下記銀電位制御量

(F1)

水酸化カリウム 0.71 g

水で 20 ml に仕上げる

(G1)

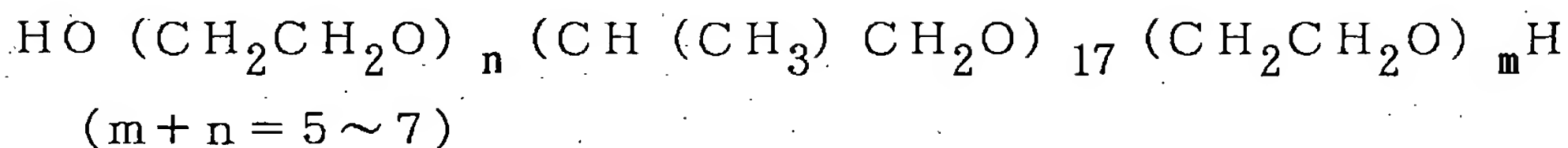
56% 酢酸水溶液 18.0 ml

(H1)

無水炭酸ナトリウム 1.72 g

水で 151 ml に仕上げる

化合物 (A) :



特公昭 58-58288 号、同 58-58289 号に示される混合攪拌機を用いて溶液 (A1) に溶液 (B1) の 1/4 量及び溶液 (C1) 全量を温度 20℃、pAg 8.09 に制御しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し核形成を行った。1 分後、溶液 (F1) の全量を添加した。この間 pAg の調整を (E1) を用いて適宜行った。6 分間経過後、溶液 (B1) の 3/4 量及び溶液 (D1) の全量を、温度 20℃、pAg 8.09 に制御しながら、14 分 15 秒かけて同時混合法により添加した。5 分間攪拌した後、40℃に降温し、溶液

(G1) を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 2000 ml を残して上澄み液を取り除き、水を 10 L 加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1500 ml を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 10 L 加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1500 ml を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液 (H1) を加え、60℃ に昇温し、更に 120 分攪拌した。最後に pH が 5.8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1161 g になるように水を添加し、感光性ハロゲン化銀乳剤 A を得た。

【0403】

この乳剤は平均粒子サイズ 25 nm、粒子サイズの変動係数 12%、〔100〕面比率 92% の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0404】

《感光性ハロゲン化銀乳剤 B の調製》

同時混合法による添加時の温度を 40℃ に変更した以外は感光性ハロゲン化銀乳剤 A の調製と同様に行った。この乳剤は平均粒子サイズ 50 nm、粒子サイズの変動係数 12%、〔100〕面比率 92% の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0405】

《粉末有機銀塩 A の調製》

4720 ml の純水にベヘン酸 130.8 g、アラキジン酸 67.7 g、ステアリン酸 43.6 g、パルミチン酸 2.3 g を 80℃ で溶解した。次に 1.5 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 540.2 ml を添加し濃硝酸 6.9 ml を加えた後、55℃ に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。上記の脂肪酸ナトリウム溶液の温度を 55℃ に保ったまま、36.2 g の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤 A と 9.1 g の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤 B と純水 45.0 ml を添加し 5 分間攪拌した。

【0406】

次に 1 モル/L の硝酸銀溶液 468.4 ml を 2 分間かけて添加し、10 分間攪拌し有機銀塩分散物を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下

方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の有機銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（株式会社セイシン企業製）を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により含水率が 0.1% になるまで乾燥して乾燥済みの粉末有機銀塩 A を得た。

【0407】

なお、有機銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

《予備分散液 A の調製》

画像形成層バインダーとして、 $-\text{SO}_3\text{K}$ 基含有ポリビニルブチラール (T_g 75°C 、 $-\text{SO}_3\text{K}$ を 0.2 ミリモル/g 含む) 14.57 g をメチルエチルケトン 1457 g に溶解し、VMA-GETZMANN 社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M 型にて攪拌しながら粉末有機銀塩 A 500 g を徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液 A を調製した。

【0408】

《感光性乳剤分散液 1 の調製》

予備分散液 A をポンプを用いてミル内滞留時間が 1.5 分間となるように、0.5 mm 径のジルコニアビーズ（東レ製トレセラム）を内容積の 80% 充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX 型（VMA-GETZMANN 社製）に供給し、ミル周速 8 m/s にて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液 1 を調製した。

【0409】

《安定剤液の調製》

1.0 g の安定剤 1、0.31 g の酢酸カリウムをメタノール 4.97 g に溶解し安定剤液を調製した。

【0410】

《赤外増感色素液 A の調製》

19.2 mg の赤外増感色素、1.488 g の 2-クロロ安息香酸、2.779 g の安定剤 2 および 365 mg の 5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを 31.3 ml の MEK に暗所にて溶解し赤外増感色素液 A を調製した。

【 0 4 1 1 】

《添加液 a の調製》

還元剤（表 1 ～ 3 に記載の化合物と量）と一般式（A - 4）で表される化合物（表 1 ～ 3 に記載の化合物と量）、1. 5 4 g の 4 - メチルフタル酸、0. 4 8 g の前記赤外染料 1 を MEK 1 1 0 g に溶解し添加液 a とした。

【 0 4 1 2 】

《添加液 b の調製》

1. 5 6 g のかぶり防止剤 2、3. 4 3 g のフタラジンを MEK 4 0. 9 g に溶解し添加液 b とした。

【 0 4 1 3 】

《添加液 c の調製》

省銀化剤として一般式（G）で表されるビニル化合物 A 1 の 0. 5 g を MEK 3 9. 5 g に溶解し添加液 c とした。

【 0 4 1 4 】

《添加液 d の調製》

1 g の強色増感剤 1 を MEK 9 g に溶解し、添加液 d とした。

【 0 4 1 5 】

《添加液 e の調製》

1. 0 g の化合物（種類と量は表 1 ～ 3 に記載）を MEK 9. 0 g に溶解し、添加液 e とした。

【 0 4 1 6 】

《添加液 f の調製》

1. 0 g のビニルスルホンを含むかぶり防止剤（化合物（2 1））を MEK 9. 0 g に溶解し、添加液 f とした。

【 0 4 1 7 】

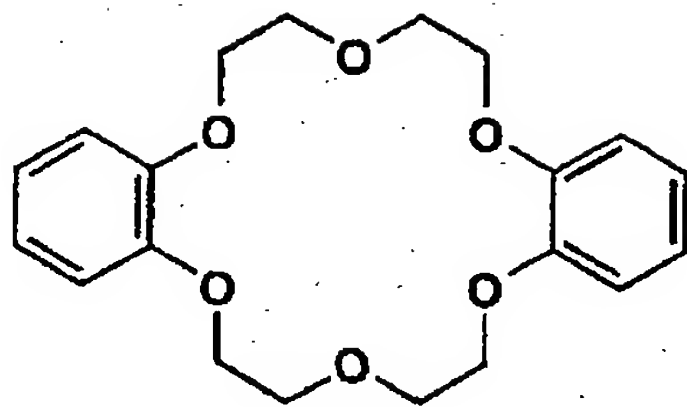
《添加液 g の調製》

1. 0 g の一般式（A - 1 0）で表される化合物（化合物（1 9））を MEK 9. 0 g に溶解し、添加液 g とした。

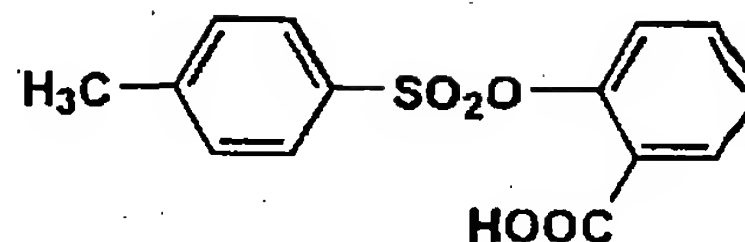
【 0 4 1 8 】

【化 3 6】

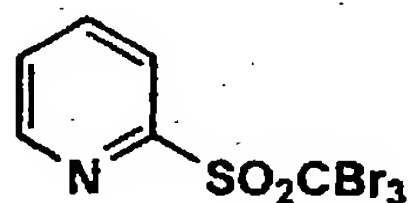
安定剤1



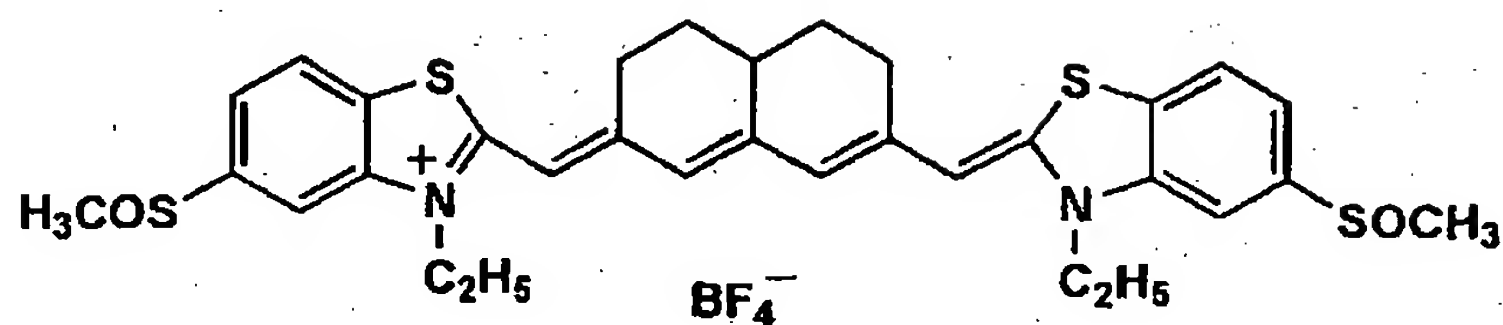
安定剤2



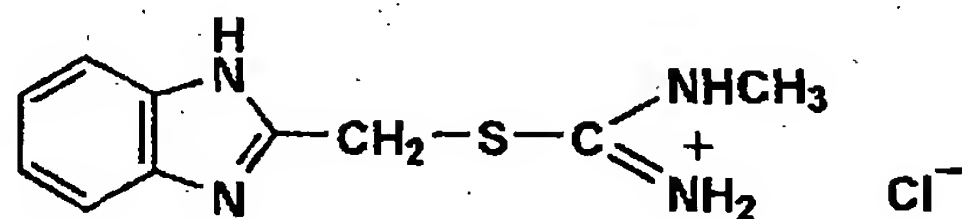
かぶり防止剤2



赤外増感色素



強色増感剤1



【0 4 1 9】

《画像形成層塗布液の調製》

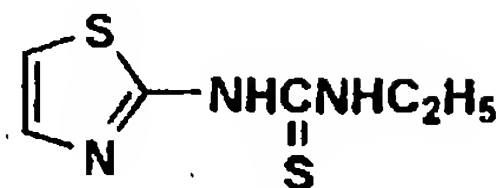
不活性気体雰囲気下（窒素97%）において、前記感光性乳剤分散液1（50g）およびMEK15.11gを攪拌しながら21℃に保温し、化学増感剤S-5（0.5%メタノール溶液）1000μlを加え、2分後にかぶり防止剤1（

10%メタノール溶液) 390 μ l を加え、1時間攪拌した。更に臭化カルシウム (10%メタノール溶液) 494 μ l を添加して10分攪拌した後に上記の有機化学増感剤の1/20モル相当の金増感剤 Au-5 を添加し、更に20分攪拌した。続いて、安定剤液 167 ml を添加して10分間攪拌した後、1.32 g の前記赤外増感色素液 A を添加して1時間攪拌した。その後、温度を13℃まで降温して更に30分攪拌した。13℃に保温したまま、6.4 g の添加液 d、0.5 g の量の添加液 e、0.5 g の量の添加液 f、8.0 g の量の添加液 g、予備分散液 A で使用したバインダー 13.31 g を添加して30分攪拌した後、テトラクロロフタル酸 (9.4 質量% MEK 溶液) 1.084 g を添加して15分間攪拌した。更に攪拌を続けながら、12.43 g の添加液 a、1.6 ml の Desmodur N3300 / モーベイ社製の脂肪族イソシアネート (10% MEK 溶液)、4.27 g の添加液 b、4.0 g の添加液 c を順次添加し攪拌することにより画像形成層塗布液を得た。

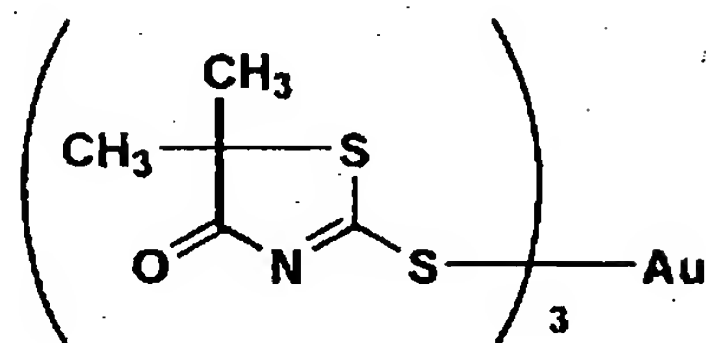
【0420】

【化 3 7】

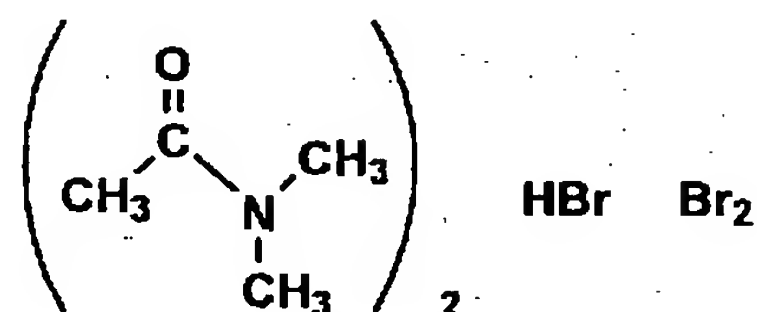
化学増感剤S-5



Au-5



かぶり防止剤1



【0 4 2 1】

《画像形成層保護層下層（表面保護層下層）の調製》

アセトン	5 g
メチルエチルケトン	21 g
セルロースアセテートブチレート	2.3 g
メタノール	7 g
フタラジン	0.25 g
単分散度15%単分散シリカ（平均粒径：3 μm）	0.140 g

（シリカ全質量の1質量%のアルミニウムで表面処理）

$\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.035 g
$\text{C}_{12}\text{F}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{12}\text{F}_{25}$	0.01 g

フッ素系界面活性剤 (S F - 3)	0. 0 1 g
ステアリン酸	0. 1 g
ステアリン酸ブチル	0. 1 g
α -アルミナ (モース硬度 9)	0. 1 g

《画像形成層保護層上層 (表面保護層上層) の調製》

アセトン	5 g
メチルエチルケトン	2 1 g
セルロースアセテートブチレート	2. 3 g
メタノール	7 g
フタラジン	0. 2 5 g
単分散度 1 5 % 単分散シリカ (平均粒径: $3 \mu\text{m}$)	0. 1 4 0 g

(シリカ全質量の 1 質量% のアルミニウムで表面処理)

$\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0. 0 3 5 g
$\text{C}_{12}\text{F}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{12}\text{F}_{25}$	0. 0 1 g
フッ素系界面活性剤 (S F - 3)	0. 0 1 g
ステアリン酸	0. 1 g
ステアリン酸ブチル	0. 1 g
α -アルミナ (モース硬度 9)	0. 1 g

《熱現像感光材料の作製》

前記のように調製したバックコート層塗布液、バックコート層保護層塗布液を、乾燥膜厚がそれぞれ $3. 5 \mu\text{m}$ になるように、下引上層 B - 2 上に押し出しコーターにて塗布速度 50 m/min にて塗布を行った。なお、乾燥は乾燥温度 100°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて 5 分間かけて行った。

【 0 4 2 2 】

前記画像形成層塗布液と画像形成層保護層 (表面保護層) 塗布液を押し出し (エクストルージョン) コーターを用いて塗布速度 50 m/min にて、下引上層 A - 2 上に同時重層塗布することにより表 1 ~ 3 に示す感光材料試料 No. 1 ~ No. 16 を作製した。塗布は、画像形成層は塗布銀量 $1. 2 \text{ g/m}^2$ 、画像形成層保護層 (表面保護層) は乾燥膜厚で $2. 5 \mu\text{m}$ (表面保護層上層 $1. 3 \mu\text{m}$

、表面保護層下層 $1.2 \mu\text{m}$) になる様にして行った後、乾燥温度 75°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて、10 分間乾燥を行った。

【0423】

《露光および現像処理》

上記のように作製した熱現像感光材料試料 No. 1 ~ No. 13 を半切サイズ ($(14 \times 2.54) \text{ cm} \times (17 \times 2.54) \text{ cm}$) に加工した後、図 1 に示す熱現像処理装置を用いて以下の要領で処理した。

【0424】

熱現像感光材料をフィルムトレイから取り出し、レーザ露光部に搬送した後、画像形成層面側から、高周波重畳にて波長 810 nm の縦マルチモード化された半導体レーザ (1 本の最大出力 35 mW を 2 本合波して最大出力 70 mW にしたもの) を露光源とした露光機によりレーザ走査による露光を与えた。この際に、熱現像感光材料の露光面と露光レーザ光の角度を 75° として画像を形成した。その後、熱現像感光材料は熱現像部へと搬送され、ヒートドラムが熱現像感光材料の画像形成層側の保護層とドラム表面とが接触するようにして、 125°C で 15 秒熱現像処理した後、熱現像感光材料を装置外に搬出した。このときの感光材料供給部から画像露光部までの搬送速度、画像露光部での搬送速度、熱現像部での搬送速度はそれぞれ 20 mm/sec で行った。なお、露光及び現像は 23°C 、 $50\% \text{ RH}$ に調湿した部屋で行った。

【0425】

画像濃度

上記の条件にて得られた画像の濃度を濃度計により測定し光学濃度として示す。

【0426】

CIE 1976 色空間における u^* 、 v^* および a^* 、 b^* の測定

図 1 示す熱現像装置を用いて未露光部、および光学濃度 0.5 、 1.0 、 1.5 を含む 4 段のウェッジ試料を作製した。このようにして作製したそれぞれのウェッジ濃度部を CM-3600d (ミノルタ株式会社製) で測定し u^* 、 v^* または a^* 、 b^* を算出した。その際の測定条件は光源として F7 光源、視野角を 10

° として透過測定モードで測定を行った。横軸を u^* または a^* 、縦軸を v^* または b^* としたグラフ上に測定した u^* 、 v^* または a^* 、 b^* をプロットし線形回帰直線を求め重決定 R^2 、切片および傾きを求めた。 u^* 、 v^* はそのグラフを図2に示し、結果を表1、表2に示す。 a^* 、 b^* はそのグラフを図3に示し、結果を表3に示す。

【0427】

画質評価

本発明および比較で作製した試料に胸部単純画像30サンプルを出力した。その際肺野濃度は $D = 1.7 \pm 0.02$ になるように調整した。評価は輝度 3200 cd/m^2 にしたシャーカステンを用い、7名によるBRH法評価を行った。評価点数は各水準の30サンプルに関して平均した値で解剖学的評価、物理学的評価とも点数の高い方が画質的に優れる。評価結果を表1～3に示す。

【0428】

【表 1】

No.	No.1		No.2		No.3		No.4		No.5		No.6	
	u	* v	u	* v	u	* v	u	* v	u	* v	u	* v
Dmin	-12.6	-13.1	-13.9	-10.8	-12.1	-11.2	-12.8	-13.8	-13.4	-15.4	-15.5	-17.1
D=0.5	-11.5	-13.4	-13.2	-11.2	-11.3	-11.7	-12.2	-13.8	-12.5	-14.4	-14.6	-16.0
D=1.0	-8.0	-12.6	-8.4	-11.0	-7.9	-11.9	-8.2	-12.0	-8.3	-9.3	-9.8	-10.9
D=1.5	-4.8	-9.3	-5.1	-7.9	-4.7	-9.1	-4.8	-8.6	-4.9	-5.5	-6.0	-6.4
R ²	0.817		0.630		0.512		0.949 ^{*1}		1.000		1.000	
切片	-7.6		-7.3		-8.6		-5.6 ^{*1}		0.4		0.3	
傾き	0.5		0.3		0.3		0.7 ^{*1}		1.2		1.1	
添加液 e に用いられる化合物の種類	4		4		4		6		4		4	
一般式(A-4)の化合物の種類	なし		(2-6)		(2-6)		(2-6)		(2-6)		(2-6)	
一般式(A-4)の化合物の添加量(g)	なし		3.08		3.08		3.08		3.08		3.08	
還元剤の種類と量	(1-18)=27.98		(1-6)=27.98		★=27.98		(1-18)=27.98		(1-6)=4.2		(1-10)=4.2	
									(1-18)=23.78		(1-18)=23.78	
画質評価	解剖学的評価		76	78	80	83	91	92	本発明		本発明	
	物理学的評価		77	79	79	82	89	90	本発明		本発明	
備考		比較	比較	比較	比較	比較	比較	比較	本発明		本発明	

*1は D=0.5, 1.0, 1.5 の値から算出

★は 1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン

【表2】

No.	No.7		No.8		No.9		No.10		No.11		No.12	
	u	v	u	v	u	v	u	v	u	v	u	v
D _{min}	-17.4	-16.3	-15.4	-16.3	-16.4	-16.3	-13.4	-13.8	-15.5	-15.2	-17.4	-13.8
D=0.5	-15.9	-15.2	-14.3	-15.2	-15.1	-15.2	-12.3	-14.1	-13.9	-15.4	-15.0	-14.1
D=1.0	-10.0	-11.1	-9.4	-10.4	-9.7	-10.8	-8.1	-9.0	-9.2	-10.3	-9.0	-10.1
D=1.5	-5.7	-7.8	-5.5	-6.6	-5.6	-7.2	-4.7	-5.1	-5.4	-5.9	-4.8	-7.0
R ²	0.999		1.000		1.000		1.000	*	1.000	*	0.999	*
切片	-3.8		-1.2		-2.5		0.5	*	0.1	*	-3.7	*
傾き	0.7		1.0		0.8		1.2	*	1.1	*	0.7	*
添加液 e に用いられる化合物の種類	4		4		4		6		13		13	
一般式(A-4)の化合物の種類	(2-6)		(2-6)		(2-7)		(2-7)		(2-6)		(2-6)	
一般式(A-4)の化合物の添加量(g)	3.08		3.08		3.08		3.08		3.08		3.08	
還元剤の種類と量	(1-10)=4.2		(1-18)=27.98		(1-6)=4.2		(1-10)=4.2		(1-6)=4.2		(1-10)=4.2	
	(1-35)=23.78				(1-18)=23.78		(1-18)=23.78		(1-18)=23.78		(1-18)=23.78	
面質評価	解剖学的評価		91		89		91		90		89	
	物理学的評価		90		88		92		91		90	
備考	本発明		本発明		本発明		本発明		本発明		本発明	

*1はD=0.5,1.0,1.5の値から算出

【0430】

【表 3】

No.	No.13		No.14		No.15		No.16	
	a*	b*	a*	b*	a*	b*	a*	b*
D _{min}	-5.3	-9.8	-6.0	-12.1	-5.1	-11.0	-7.7	-10.5
D=0.5	-4.9	-10.3	-5.6	-11.3	-4.6	-10.2	-6.9	-10.9
D=1.0	-2.6	-10.3	-4.3	-8.6	-3.6	-7.5	-4.5	-7.5
D=1.5	-1.0	-9.0	-3.4	-6.2	-2.5	-4.9	-2.8	-4.5
R ²	0.382		0.998		0.998		0.999 ^{*1}	
切片	-9.2		1.0		1.1		-0.4 ^{*1}	
傾き	0.2		2.2		2.4		1.5	
添加液 e に用いられる化合物の種類	4		6		13		13	
一般式(A-4)の化合物の種類	なし		(2-6)		(2-7)		(2-7)	
一般式(A-4)の化合物の添加量(g)	なし		3.08		3.08		3.08	
還元剤の種類と量	(1-18)=27.98		(1-10)=4.2		(1-6)=4.2		(1-10)=4.2	
			(1-18)=23.78		(1-18)=23.78		(1-18)=23.78	
画質評価	解剖学的評価	74	90		91		88	
	物理学的評価	76	92		91		89	
備考	比較		本発明		本発明		本発明	

*1は D=0.5, 1.0, 1.5 の値から算出

【0 4 3 1】

表 1 ~ 3 から、比較の熱現像感光材料と比べて、本発明の熱現像感光材料は解

剖学的評価、物理学的評価とも点数の高く画質的に優れていることは明らかである。

【 0 4 3 2 】

【発明の効果】

本発明により従来の湿式の銀塩感光材料と比較して同等以上の高画質、特に画像診断性に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

熱現像処理装置の具体例を示す図である。

【図 2】

C I E 1 9 7 6 ($L^* u^* v^*$) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線を示す図である。

【図 3】

C I E 1 9 7 6 ($L^* a^* b^*$) 色空間の横軸を a^* 、縦軸を b^* とする二次元座標に、各光学濃度での a^* 、 b^* を配置し作成した線形回帰直線を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ヒートドラム
- 2 対向ローラ
- 6 剥離爪
- 1 0 0 熱現像処理装置
- 1 1 0 供給部
- 1 2 0 露光部
- 1 3 0 熱現像部
- 1 4 0 供給ローラ対
- 1 4 1, 1 4 2, 1 4 3, 1 4 5 搬送ローラ対
- 1 4 4 供給ローラ対
- 1 5 0 冷却部

1 6 0 集積部

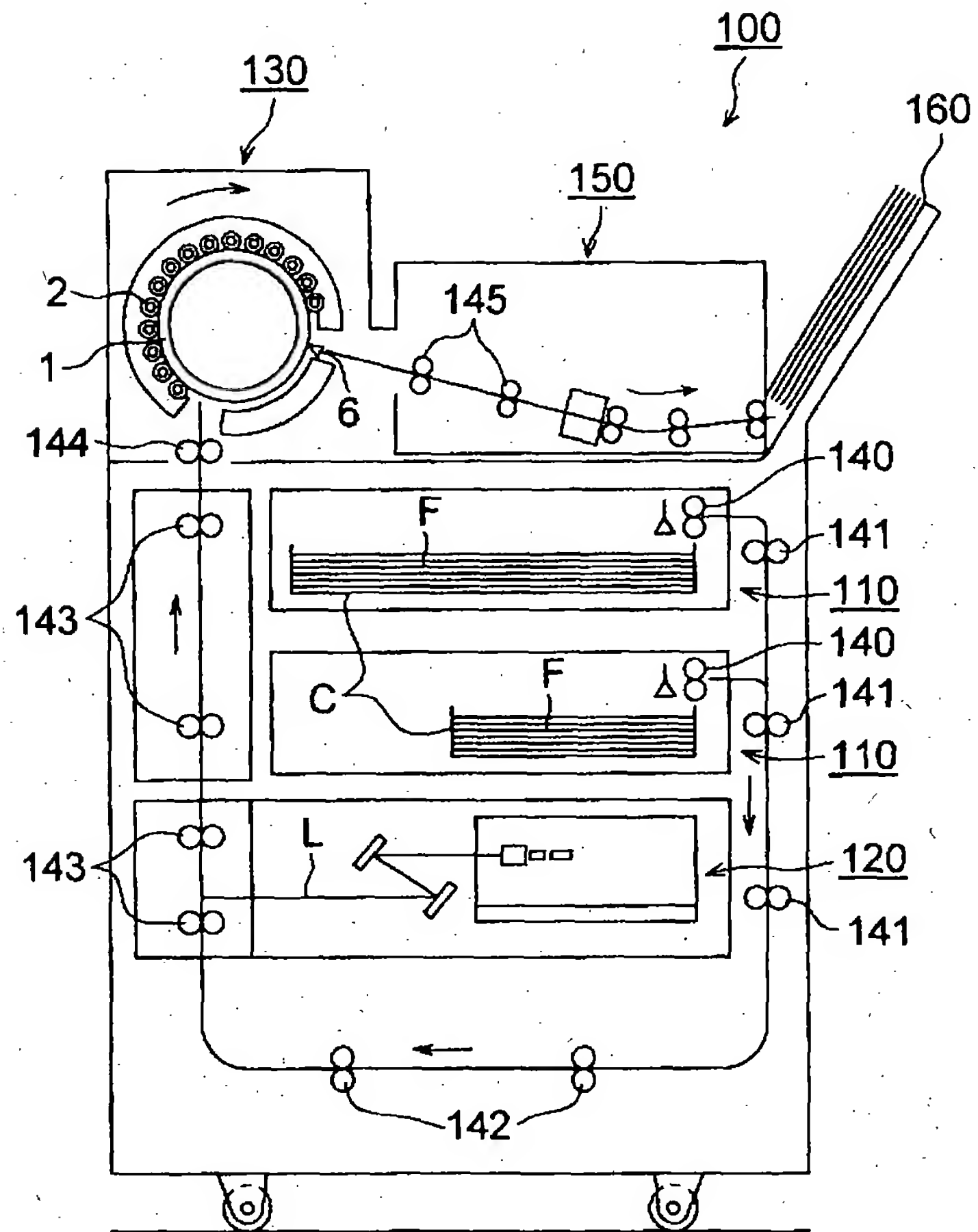
F フィルム

C フィルムトレイ

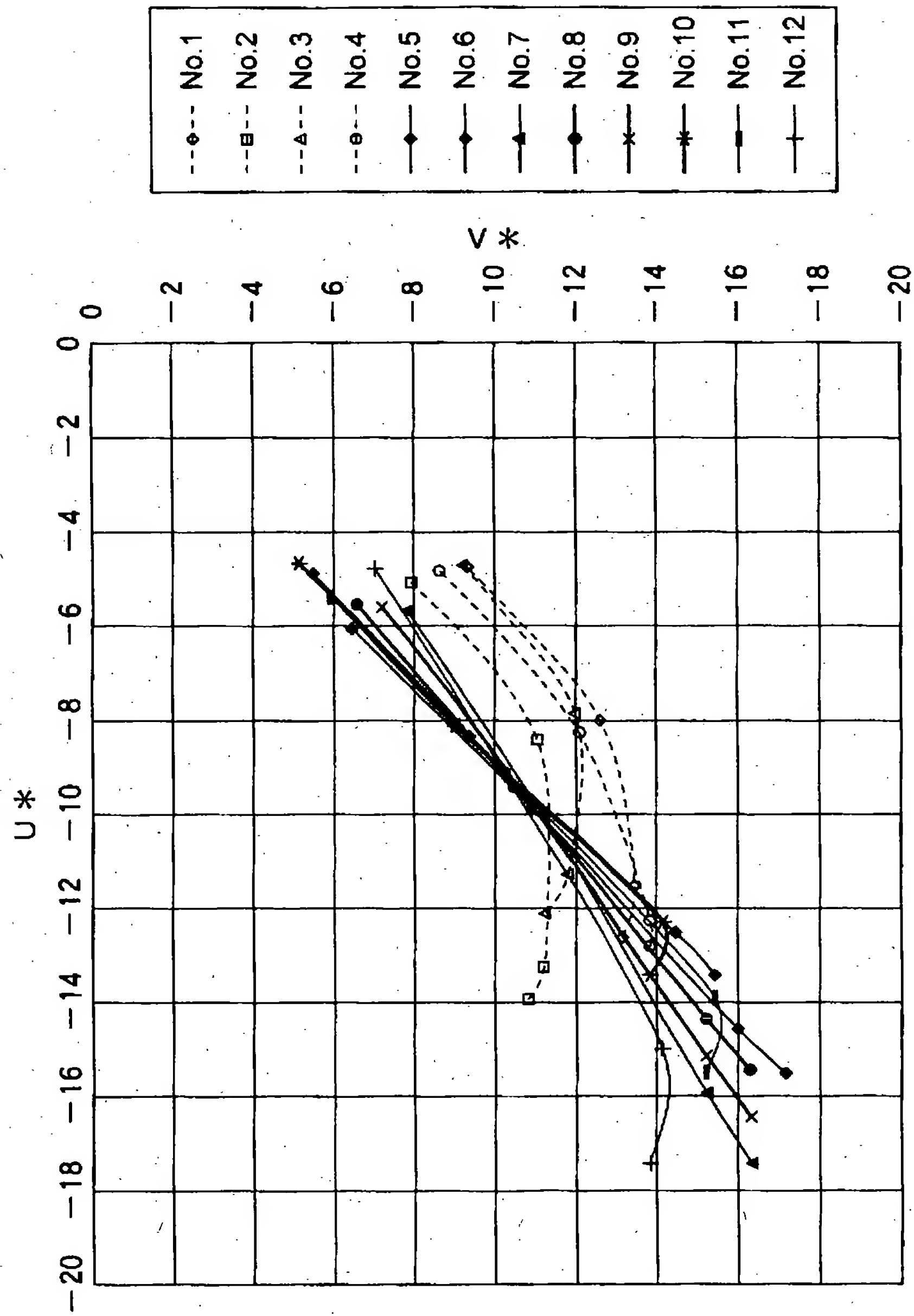
L レーザビーム

【書類名】 図面

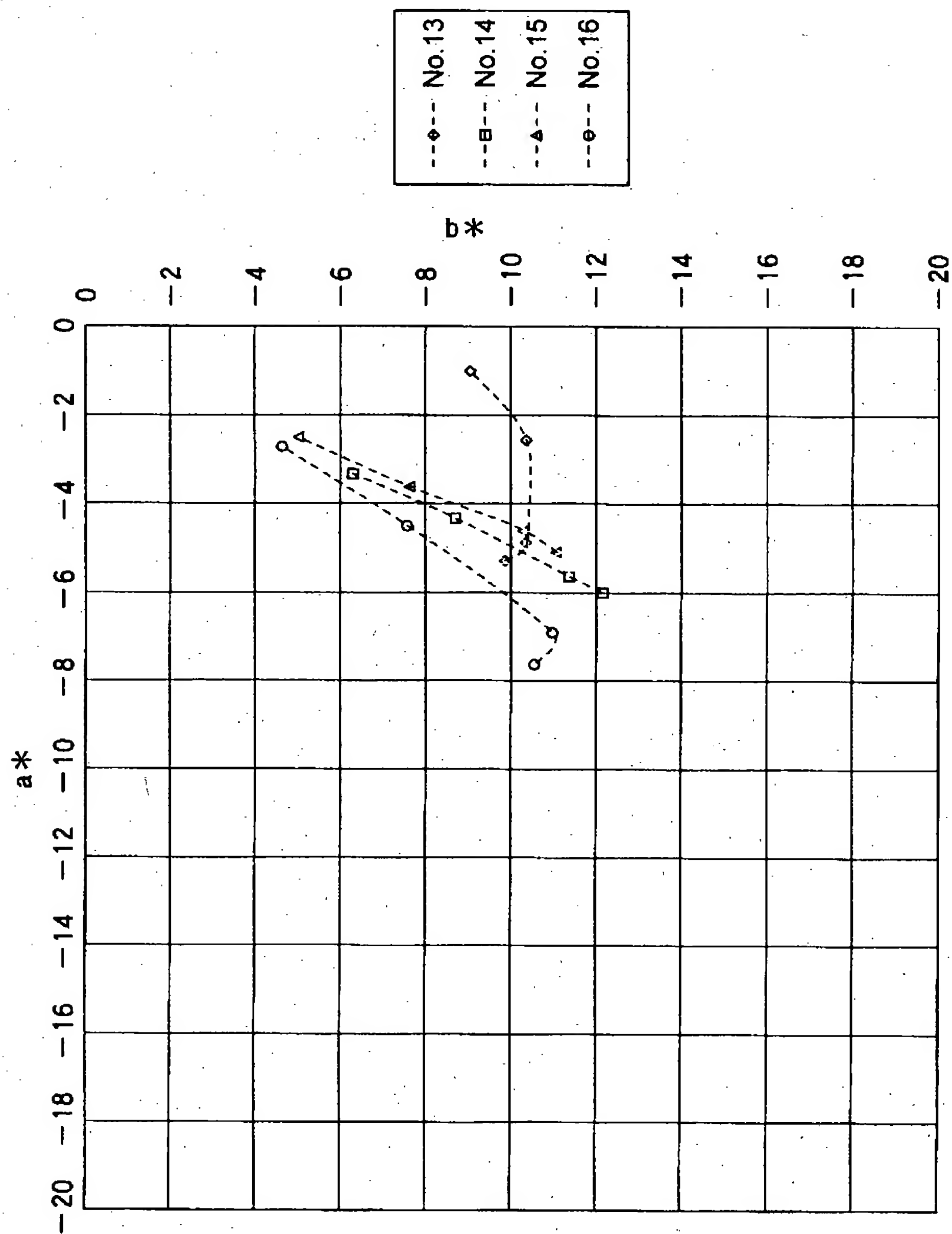
【図 1】



【図 2】



【 図 3 】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の湿式の銀塩感光材料と比較して同等以上の高画質、特に画像診断性に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 および最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 (L^* u^* v^*) 色空間の横軸を u^* 、縦軸を v^* とする二次元座標に、上記各光学濃度での u^* 、 v^* を配置し作成した線形回帰直線の重決定 R^2 が 0.998 以上 1.000 以下であることを特徴とする熱現像感光材料及び画像形成方法。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-235612
受付番号	50201204742
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年 8月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月13日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社